

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日                      2 0 0 2 年    9 月 1 1 日  
Date of Application:

出 願 番 号                      特 願 2 0 0 2 - 2 6 5 4 6 6  
Application Number:

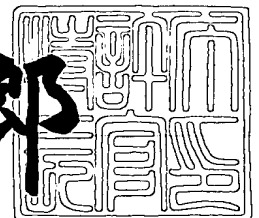
[ST. 10/C] :                      [ J P 2 0 0 2 - 2 6 5 4 6 6 ]

出      願      人                      富士写真フイルム株式会社  
Applicant(s):

2 0 0 3 年    7 月    9 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号    出証特 2 0 0 3 - 3 0 5 4 9 9 6

【書類名】 特許願  
【整理番号】 FSP-04114  
【提出日】 平成14年 9月11日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 G03F 7/00  
B41N 1/14

## 【発明者】

【住所又は居所】 静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 嶋田 和人

## 【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

## 【代理人】

【識別番号】 100079049

## 【弁理士】

【氏名又は名称】 中島 淳

【電話番号】 03-3357-5171

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100084995

## 【弁理士】

【氏名又は名称】 加藤 和詳

【電話番号】 03-3357-5171

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100085279

## 【弁理士】

【氏名又は名称】 西元 勝一

【電話番号】 03-3357-5171

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100099025

【弁理士】

【氏名又は名称】 福田 浩志

【電話番号】 03-3357-5171

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 006839

【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9800120

【プルーフの要否】 要



この重合開始剤は感度等が十分とはいえず、高感度化が検討されていた。COCOO基を有する化合物としては、COCOOユニットを含有するポリマーが知られており（例えば、特許文献1参照。）、ここに記載のCOCOOユニットは、COCOOH基、或いは、COCOO-NR<sub>4</sub><sup>+</sup>等の構造を有し、光重合開始剤としては、十分な感度を得られていなかった。

一方、近年、レーザー技術の発達により、赤外領域ではレーザーによる照射により色素が光を吸収し、熱を発生させ、その熱により酸又はラジカル等の活性種を発生させ、画像形成を行うことが研究されてきている。この画像形成に関する技術では、重合開始剤が重要な働きを担っており、例えば、アゾ化合物や過酸化物等のラジカル発生剤を用いた画像形成方法が知られているが（例えば、特許文献2参照。）、ここで用いるラジカル発生剤は、感度等が充分でなく、さらに、経時での安定性にも問題があった。

また、特定の構造を有するシアニン色素、ヨードニム塩及びエチレン性不飽和二重結合を有する付加重合可能な化合物より成る、画像様露光後の加熱処理を必要としない記録材料も知られているが（例えば、特許文献3参照。）、この画像記録材料は、重合反応時に空気中の酸素により重合阻害がおこり、感度の低下や、形成された画像部の強度が不十分であるという問題があった。これらの問題を解決すべく、オニウム塩に特定のカルボン酸アニオンを有する開始剤と、エチレン性不飽和化合物とを含有する組成物が知られているが（例えば、特許文献4、5等）、これらは、本発明の高分子化合物とは構造が全く異なり、また、重合性組成物としても、さらなる高い硬化性（高耐刷性）、高感度化が求められており、光や熱により高感度でラジカルを発生させ、硬化反応を速やかに生起、進行させ得るような重合開始剤が切望されていた。

### 【0003】

#### 【特許文献1】

米国特許第4046577号明細書

#### 【特許文献2】

特開平8-108621号公報

#### 【特許文献3】



造を有するオニウムカチオンを有しており、COCOO<sup>-</sup>-ユニットを有するポリマー側の光又は熱重合開始能のみならず、対イオンであるオニウム塩側にも光又は熱重合開始能を有することで高感度が達成されたものと考えられる。また、イオン性の色素等とイオン性のポリマーとを組合せて使用する際は、イオンの相互作用のためか、高感度が達成されたものと考えられる。

本発明の新規高分子化合物は、ポリマー構造を有し、且つ、重合開始能を有するため、露光時に分解しないで残存するオニウム塩化合物が存在しても、低分子量の残存オニウム塩化合物に由来する膜強度の低下を効果的に抑制し得るものと考えられる。さらに、光又は熱により硬化させる場合、熱による温度分布や光の透過性により硬化し難い部分が存在したとしても、ほりま一型の開始剤を使用することで、当該領域の強度も向上し得るという利点をも有するものである。

なお、本発明で「光又は熱」重合とは、光或いは熱のいずれか一方による重合反応のみならず、光と熱双方による重合反応も包含するものである。

#### 【0006】

##### 【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の高分子化合物は、側鎖に下記一般式（I）で表される構造を有する。



一般式（I）中、 $\text{M}^+$ は、スルホニウム、ヨードニウム、ジアゾニウム、アジニウムから選択されるオニウムカチオンを表す。

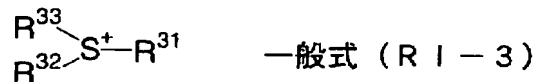
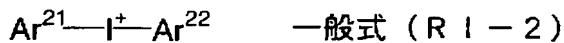
ここでアジニウムとは、その構造内に窒素原子を含む六員環であるアジン環を有するもので、ピリジニウム、ジアジニウム、トリアジニウムを含む。アジニウムはアジン環と縮合した1個以上の芳香族環を含むもので、例えば、キノリニウム、イソキノリニウム、ベンゾアジニウム、ナフトアジニウムなどを包含する。具体的には、例えば、USP 4, 743, 528号、特開昭63-138345号、同63-142345号、同63-142346号、特公昭46-42363号に記載されるものが挙げられ、1-メトキシ-4-フェニルピリジニウムテトラフルオロボレート、N-アルコキシピリジニウム塩類などを形成する対カチオンが例示される。

## 【0007】

また、本発明に好ましく用いられるオニウムカチオンとしては、下記一般式 (R I-1) ~ (R I-3) で表されるジアゾニウムカチオン、ヨードニウムカチオン、スルホニウムカチオンが挙げられる。

## 【0008】

## 【化3】



## 【0009】

式 (R I-1) 中、 $\text{Ar}^{11}$ は、置換基を1~6有していても良い炭素原子数20個以下のアリール基を示す。好ましい置換基としては、炭素原子数1~12個のアルキル基、炭素原子数1~12個のアルケニル基、炭素原子数1~12個のアルキニル基、炭素原子数6~12個のアリール基、炭素原子数1~12個のアルコキシ基、炭素原子数6~12個のアリーロキシ基、ハロゲン原子、炭素原子数1~12個のアルキルアミノ基、炭素原子数1~12個のジアルキルアミノ基、炭素原子数12個以下のアルキルアミド基又はアリールアミド基、カルボニル基、カルボキシ基、シアノ基、スルホニル基、炭素原子数12個以下のチオアルキル基、炭素原子数12個以下のチオアリール基が挙げられる。

## 【0010】

式 (R I-2) 中、 $\text{Ar}^{21}$ と $\text{Ar}^{22}$ は、それぞれ独立に、置換基を1~6有していても良い炭素原子数20個以下のアリール基を示す。このアリール基が置換



基を有する場合の好ましい置換基としては、炭素原子数 1～12 個のアルキル基、炭素原子数 1～12 個のアルケニル基、炭素原子数 1～12 個のアルキニル基、炭素原子数 6～12 個のアリール基、炭素原子数 1～12 個のアルコキシ基、炭素原子数 6～12 個のアリーロキシ基、ハロゲン原子、炭素原子数 1～12 個のアルキルアミノ基、炭素原子数 1～12 個のジアルキルアミノ基、炭素原子数 12 個以下のアルキルアミド基又はアリールアミド基、カルボニル基、カルボキシ基、シアノ基、スルホニル基、炭素原子数 12 個以下のチオアルキル基、炭素原子数 12 個以下のチオアリール基が挙げられる。

#### 【0011】

式 (RI-3) 中、 $R^{31}$ 、 $R^{32}$  及び  $R^{33}$  は、それぞれ同じでも異なっても良く、置換基を 1～6 有していても良い炭素原子数 20 個以下のアリール基、アルキル基、アルケニル基またはアルキニル基を表し、反応性、安定性の面からアリール基であることが好ましい。導入可能な好ましい置換基としては、炭素原子数 1～12 個のアルキル基、炭素原子数 1～12 個のアルケニル基、炭素原子数 1～12 個のアルキニル基、炭素原子数 6～12 個のアリール基、炭素原子数 1～12 個のアルコキシ基、炭素原子数 6～12 個のアリーロキシ基、ハロゲン原子、炭素原子数 1～12 個のアルキルアミノ基、炭素原子数 1～12 個のジアルキルアミノ基、炭素原子数 12 個以下のアルキルアミド基又はアリールアミド基、カルボニル基、カルボキシ基、シアノ基、スルホニル基、炭素原子数 12 個以下のチオアルキル基、炭素原子数 12 個以下のチオアリール基、水酸基が挙げられる。

反応性の面から、 $R^{31}$ 、 $R^{32}$  及び  $R^{33}$  は、いずれもアリール基で、これらのうち少なくとも 1 つはハメットの置換基定数 ( $\sigma$ ) が 0 より大きい置換基を有することが好ましい。

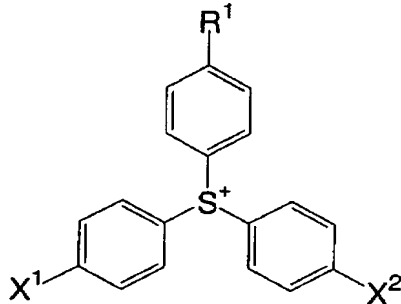
#### 【0012】

前記オニウムのなかでも、反応性と安定性のバランスから、上記一般式 (RI-1)～(RI-3) で表されるジアゾニウムカチオン、ヨードニウムカチオン、スルホニウムカチオンが好ましく、特に下記一般式で表されるスルホニウムカチオンが最も好ましい。下記式中、 $R^1$  は炭素原子数 1～8 のアルキル基又はハ

ロゲン原子を表し、X<sup>1</sup>、X<sup>2</sup>はそれぞれ独立にハロゲン原子を表す。

【0013】

【化4】



【0014】

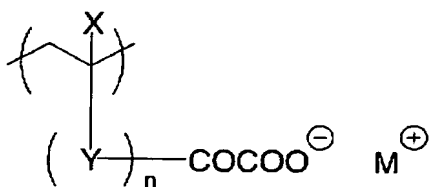
本発明の高分子化合物の主鎖構造には特に制限はなく、ウレタンポリマー、アミドポリマー、アクリルポリマー、メタクリルポリマー、スチレンポリマー、ブチラールポリマー、ノボラック樹脂等いずれのポリマーでも良い。

これらのポリマー主鎖を構成する構造単位の少なくとも一部に前記一般式（I）で表される側鎖構造を有するものが存在すればよく、重量平均分子量が500～1,000,000程度、好ましくは1,000～100,000程度、さらに好ましくは2,000～50,000程度のポリマーに連結されていることが好ましい。

本発明の高分子化合物を構成する構造単位としては、側鎖に前記一般式（I）で表される構造を有する下記一般式（II）で表される構造単位を有することが好ましい。

【0015】

【化5】



一般式（II）

## 【0016】

一般式 (II) 中、X は、水素原子、一価の有機基、水酸基、ウレタン基、ウレア基、ハロゲン原子、アミノ基、アミド基、スルホニル基、又は、スルホネート基を表す。X が一価の有機基を表すとき、好ましくは、炭素数 1～6 のアルキル基、カルボキシ基、エステル基、エーテル基、アルコキシ基、チオエーテル基、カルボニル基、アリール基である。なかでも、X としては、水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、エステル基、カルボキシ基が好ましく挙げられる。一価の有機基はさらに水酸基、アルコキシ基、アリーロキシ基、エステル基、チオエーテル基、カルボキシ基から選択される置換基を有していてもよい。

## 【0017】

Y は 2 価の有機連結基を表し、n は 0 又は 1 である。n が 0 の場合、この側鎖構造における  $\text{COCOO-}$  は単結合でポリマー主鎖に連結することになる。Y としては、例えば、エーテル基、炭素数 1～14 のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基などが挙げられ、これらの有機連結基は、さらに、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アルコキシ基、アリーロキシ基、スルホネート基、アミド基、スルホニル基、カルボニル基、カルボキシ基、チオエーテル基、水酸基、ウレタン基、ウレア基、エステル基、ハロゲン原子、アミノ基又はこれらを 2～5 組み合わせた置換基で置換されていてもよい。

## 【0018】

本発明の高分子化合物は、一般式 (I) で表される側鎖構造を有する構造単位、また、その好ましい例である一般式 (II) で表される構造単位のみで構成されていてもよいが、他のさまざまな公知のモノマーとの共重合体であってもよい。共重合可能なモノマーとしては、例えば、アクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類、アクリルアミド類、メタクリルアミド類、スチレン類、アクリロニトリル類、メタクリロニトリル類などから選ばれるラジカル重合性の構造単位が挙げられる。

## 【0019】

具体的には、例えば、アルキルアクリレート（該アルキル基の炭素原子数は 1～20 のものが好ましい）等のアクリル酸エステル類、（具体的には、例えば、

ベンジルアクリレート、4-ビフェニルアクリレート、ブチルアクリレート、sec-ブチルアクリレート、t-ブチルアクリレート、4-t-ブチルフェニルアクリレート、4-クロロフェニルアクリレート、ペンタクロロフェニルアクリレート、4-シアノベンジルアクリレート、シアノメチルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、2-エトキシエチルアクリレート、エチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、ヘプチルアクリレート、ヘキシルアクリレート、イソボロニルアクリレート、イソプロピルアクリレート、メチルアクリレート、3, 5-ジメチルアダマンチルアクリレート、2-ナフチルアクリレート、ネオペンチルアクリレート、オクチルアクリレート、フェネチルアクリレート、フェニルアクリレート、プロピルアクリレート、トリルアクリレート、アミルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、3-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、4-ヒドロキシブチルアクリレート、5-ヒドロキシペンチルアクリレート、アリルアクリレート、2-アリロキシエチルアクリレート、プロパギルアクリレートなど)。

### 【0020】

アルキルメタクリレート (該アルキル基の炭素原子は1~20のものが好ましい) 等のメタクリル酸エステル類 (例えば、ベンジルメタクリレート、4-ビフェニルメタクリレート、ブチルメタクリレート、sec-ブチルメタクリレート、t-ブチルメタクリレート、4-t-ブチルフェニルメタクリレート、4-クロロフェニルメタクリレート、ペンタクロロフェニルメタクリレート、4-シアノフェニルメタクリレート、シアノメチルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、2-エトキシエチルメタクリレート、エチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、ヘプチルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、イソボロニルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、メチルメタクリレート、3, 5-ジメチルアダマンチルメタクリレート、2-ナフチルメタクリレート、ネオペンチルメタクリレート、オクチルメタクリレート、フェネチルメタクリレート、フェニルメタクリレート、プロピルメタクリレート、トリルメタクリレート、アミルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート、2-

ヒドロキシエチルメタクリレート、3-ヒドロキシプロピルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、4-ヒドロキシブチルメタクリレート、5-ヒドロキシペンチルメタクリレート、アリルメタクリレート、2-アリロキシエチルメタクリレート、プロパギルメタクリレートなど

#### 【0021】

アクリルアミド、N-アルキルアクリルアミド等のアクリルアミド類（例えば、N-メチルアクリルアミド、N-エチルアクリルアミド、N-プロピルアクリルアミド、N-イソプロピルアクリルアミド、モルホルルアクリルアミド、ピペリジルアクリルアミド、N-ブチルアクリルアミド、N-sec-ブチルアクリルアミド、N-t-ブチルアクリルアミド、N-ヘキシルアクリルアミド、N-シクロヘキシルアクリルアミド、N-フェニルアクリルアミド、N-ナフチルアクリルアミド、N-ヒドロキシメチルアクリルアミド、N-ヒドロキシエチルアクリルアミド、N-アリルアクリルアミド、N-プロパギルアクリルアミド、4-ヒドロキシフェニルアクリルアミド、2-ヒドロキシフェニルアクリルアミド、N、N-ジメチルアクリルアミド、N、N-ジエチルアクリルアミド、N、N-ジプロピルアクリルアミド、N、N-ジイソプロピルアクリルアミド、N、N-ジブチルアクリルアミド、N、N-ジ-sec-ブチルアクリルアミド、N、N-ジ-t-ブチルアクリルアミド、N、N-ジヘキシルアクリルアミド、N、N-ジシクロヘキシルアクリルアミド、N、N-フェニルアクリルアミド、N、N-ジヒドロキシエチルアクリルアミド、N、N-ジアリルアクリルアミド、N、N-ジプロパギルアクリルアミドなど

#### 【0022】

メタクリルアミド、N-アルキルメタクリルアミド等のメタクリルアミド類（例えば、N-メチルメタクリルアミド、N-エチルメタクリルアミド、N-プロピルメタクリルアミド、N-イソプロピルメタクリルアミド、モルホルルメタクリルアミド、ピペリジルメタクリルアミド、N-ブチルメタクリルアミド、N-sec-ブチルメタクリルアミド、N-t-ブチルメタクリルアミド、N-ヘキシルメタクリルアミド、N-シクロヘキシルメタクリルアミド、N-フェニルメタクリルアミド、N-ナフチルメタクリルアミド、N-ヒドロキシメチルメタクリルアミドなど

ミド、N-ヒドロキシエチルメタクリルアミド、N-アリルメタクリルアミド、N-プロパギルメタクリルアミド、4-ヒドロキシフェニルメタクリルアミド、2-ヒドロキシフェニルメタクリルアミド、N、N-ジメチルメタクリルアミド、N、N-ジエチルメタクリルアミド、N、N-ジプロピルメタクリルアミド、N、N-ジイソプロピルメタクリルアミド、N、N-ジブチルメタクリルアミド、N、N-ジ-sec-ブチルメタクリルアミド、N、N-ジ-t-ブチルメタクリルアミド、N、N-ジヘキシルメタクリルアミド、N、N-ジシクロヘキシルメタクリルアミド、N、N-フェニルメタクリルアミド、N、N-ジヒドロキシエチルメタクリルアミド、N、N-ジアリルメタクリルアミド、N、N-ジプロパギルメタクリルアミドなど

### 【0023】

スチレン、アルキルスチレン等のスチレン類、（例えば、メチルスチレン、ジメチルスチレン、トリメチルスチレン、エチルスチレン、ジエチルスチレン、イソプロピルスチレン、ブチルスチレン、ヘキシルスチレン、シクロヘキシルスチレン、デシルスチレン、ベンジルスチレン、クロルメチルスチレン、トリフルオルメチルスチレン、エトキシメチルスチレン、アセトキシメチルスチレンなど）、アルコキシスチレン（例えばメトキシスチレン、4-メトキシ-3-メチルスチレン、ジメトキシスチレンなど）、ハロゲンスチレン（例えばクロルスチレン、ジクロルスチレン、トリクロルスチレン、テトラクロルスチレン、ペンタクロルスチレン、ブロムスチレン、ジブロムスチレン、ヨードスチレン、フルオルスチレン、トリフルオルスチレン、2-ブロム-4-トリフルオルメチルスチレン、4-フルオル-3-トリフルオルメチルスチレンなど）、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等が挙げられる。

### 【0024】

これら重合性の構造単位のうち、併用成分として好適に使用されるのは、メタクリル酸エステル類、アクリルアミド類、メタクリルアミド類、スチレン類であり、特に好適に使用されるのは、ベンジルメタクリレート、t-ブチルメタクリレート、4-t-ブチルフェニルメタクリレート、ペンタクロロフェニルメタクリレート、4-シアノフェニルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート

、エチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、イソボロニルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、メチルメタクリレート、3, 5-ジメチルアダマンチルメタクリレート、2-ナフチルメタクリレート、ネオペンチルメタクリレート、フェニルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、3-ヒドロキシプロピルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、アリルメタクリレート、

**【0025】**

アクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、N-イソプロピルアクリルアミド、モルホルルアクリルアミド、ピペリジルアクリルアミド、N-t-ブチルアクリルアミド、N-シクロヘキシルアクリルアミド、N-フェニルアクリルアミド、N-ナフチルアクリルアミド、N-ヒドロキシメチルアクリルアミド、N-ヒドロキシエチルアクリルアミド、N-アリルアクリルアミド、4-ヒドロキシフェニルアクリルアミド、2-ヒドロキシフェニルアクリルアミド、N、N-ジメチルアクリルアミド、N、N-ジイソプロピルアクリルアミド、N、N-ジ-t-ブチルアクリルアミド、N、N-ジシクロヘキシルアクリルアミド、N、N-フェニルアクリルアミド、N、N-ジヒドロキシエチルアクリルアミド、N、N-ジアリルアクリルアミド、

**【0026】**

メタクリルアミド、N-メチルメタクリルアミド、N-イソプロピルメタクリルアミド、モルホルルメタクリルアミド、ピペリジルメタクリルアミド、N-t-ブチルメタクリルアミド、N-シクロヘキシルメタクリルアミド、N-フェニルメタクリルアミド、N-ナフチルメタクリルアミド、N-ヒドロキシメチルメタクリルアミド、N-ヒドロキシエチルメタクリルアミド、N-アリルメタクリルアミド、4-ヒドロキシフェニルメタクリルアミド、2-ヒドロキシフェニルメタクリルアミド、N、N-ジメチルメタクリルアミド、N、N-ジイソプロピルメタクリルアミド、N、N-ジ-t-ブチルメタクリルアミド、N、N-ジシクロヘキシルメタクリルアミド、N、N-フェニルメタクリルアミド、N、N-ジヒドロキシエチルメタクリルアミド、N、N-ジアリルメタクリルアミド

**【0027】**

スチレン、メチルスチレン、ジメチルスチレン、トリメチルスチレン、イソプロピルスチレン、ブチルスチレン、シクロヘキシルスチレン、クロルメチルスチレン、トリフルオルメチルスチレン、エトキシメチルスチレン、アセトキシメチルスチレン、メトキシスチレン、4-メトキシ-3-メチルスチレン、クロルスチレン、ジクロルスチレン、トリクロルスチレン、テトラクロルスチレン、ペンタクロルスチレン、ブロムスチレン、ジブロムスチレン、ヨードスチレン、フルオルスチレン、トリフルオルスチレン、2-ブロム-4-トリフルオルメチルスチレン、4-フルオール-3-トリフルオルメチルスチレン等である。

#### 【0028】

これらの構造単位は、1種あるいは2種以上用いることができ、これら共重成分の好適に使用される含有量は、0～90モル%であり、特に好ましくは、0～50モル%である。50モル%を越えると反応性が低下する傾向がみられる。

#### 【0029】

本発明の高分子化合物の好ましい分子量は、 $M_w$  1,000～100,000の範囲であり、更に好ましくは3,000～70,000の範囲であり、最も好ましくは4,000～40,000の範囲である。分子量 ( $M_w$ ) が1000より低い場合には高分子化による膜性向上効果が不十分となり、100,000より大きい場合には、平版印刷版原版の記録層に用いた場合、現像不良を引き起こし易くなる。

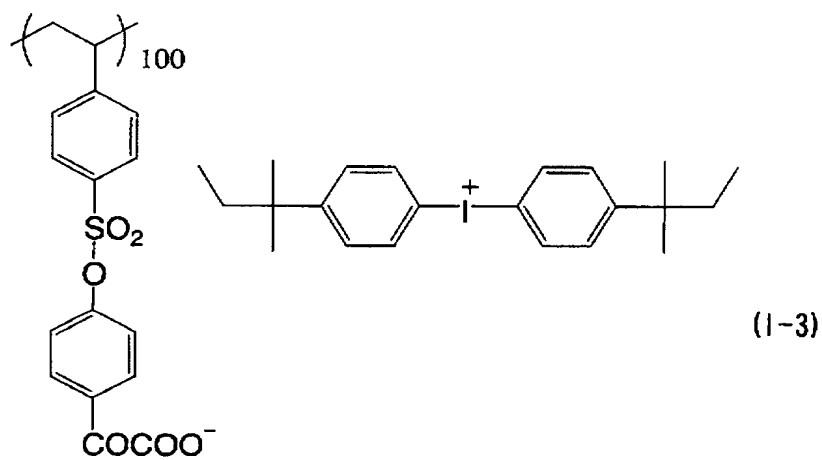
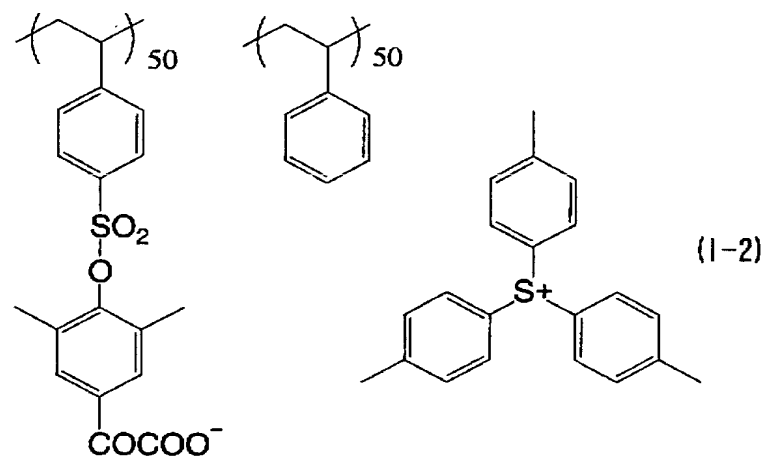
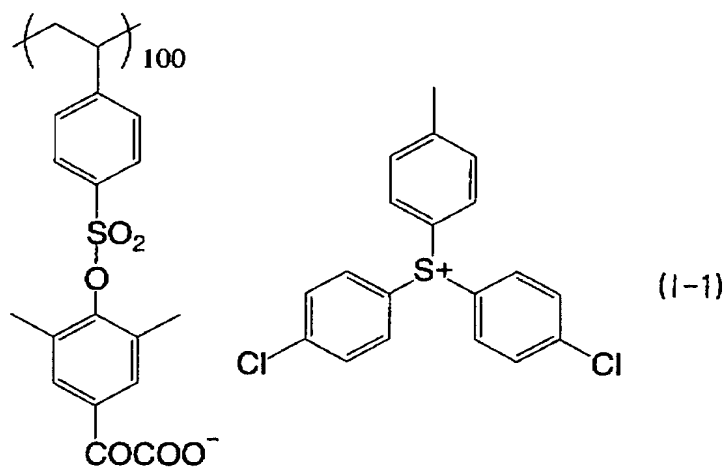
#### 【0030】

以下、本発明の高分子化合物の具体例 (I-1)～(I-22) を挙げるが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、各構造単位に記載された数値は重合モル比を表し、100は当該構造単位のみで構成されたホモポリマーであることを意味する。

#### 【0031】

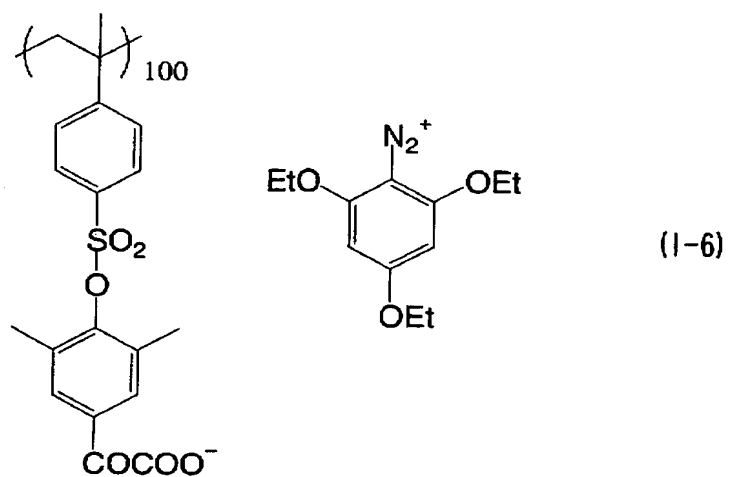
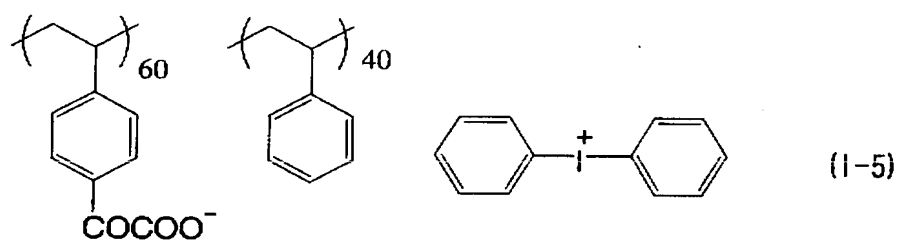
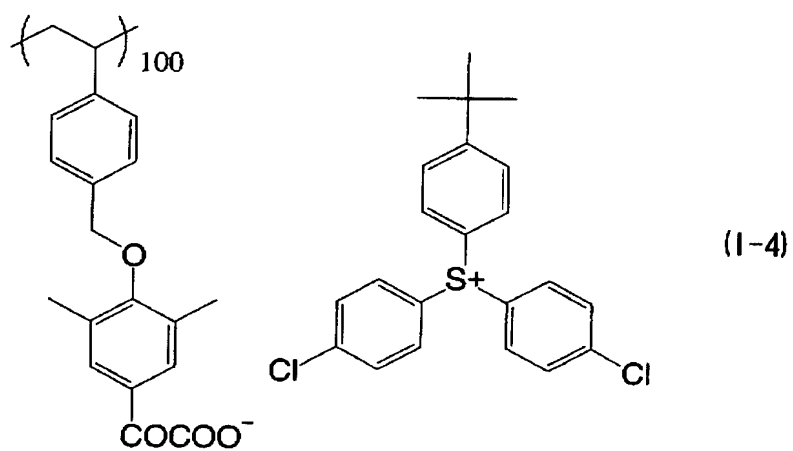


【化 6】



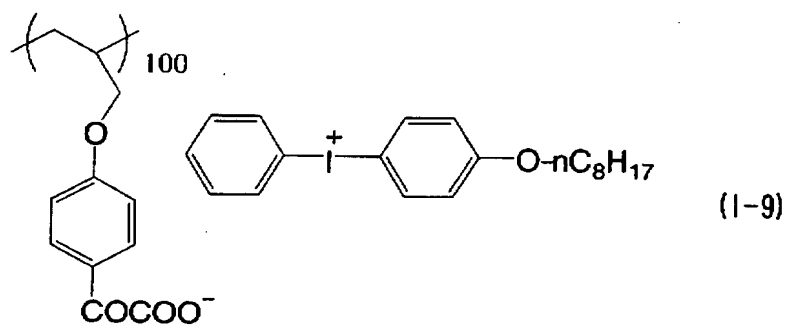
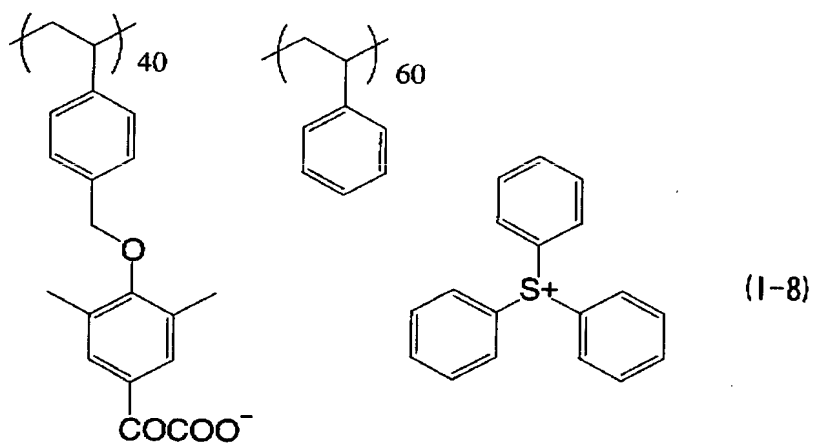
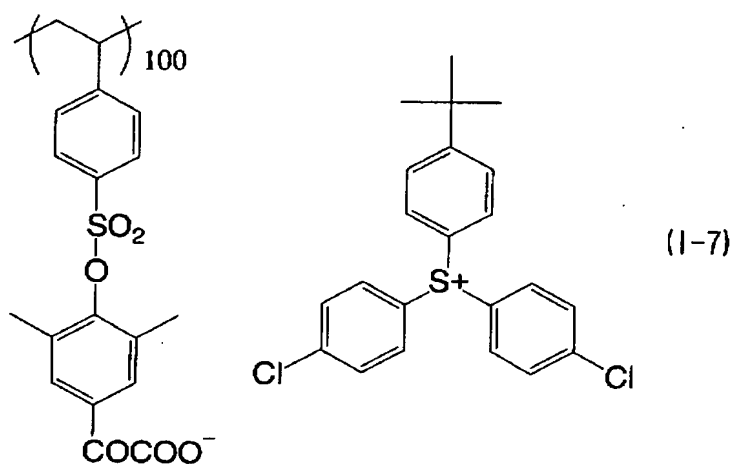
【0032】

【化7】



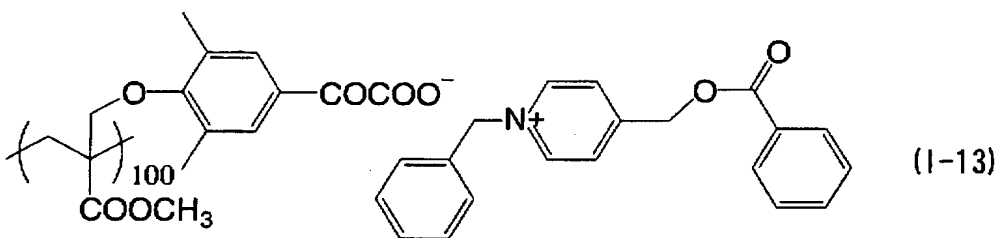
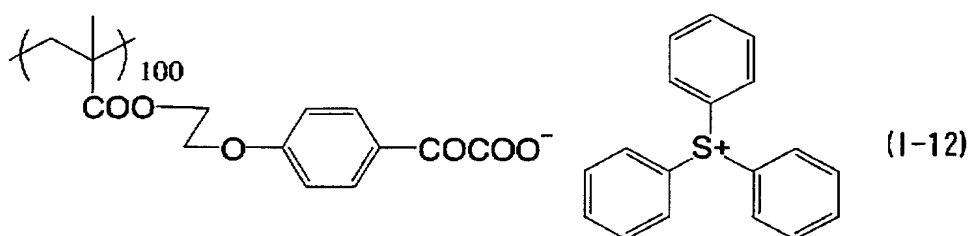
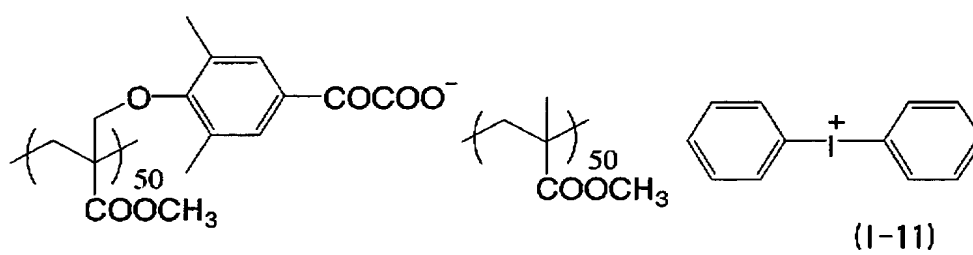
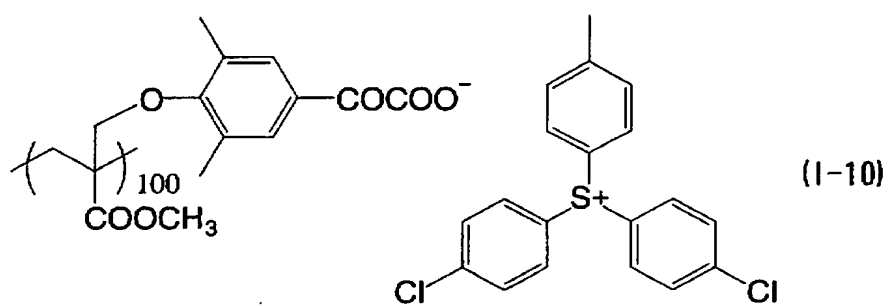
【0033】

【化 8】



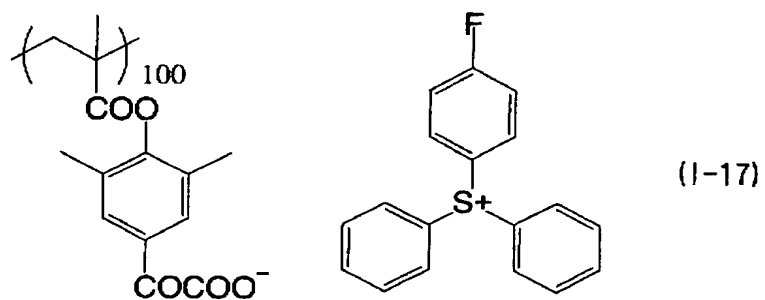
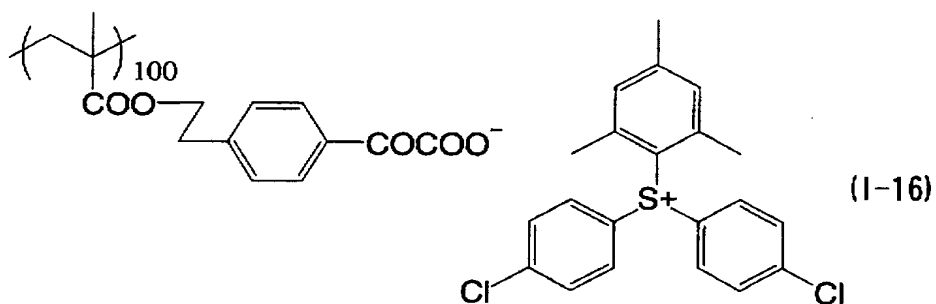
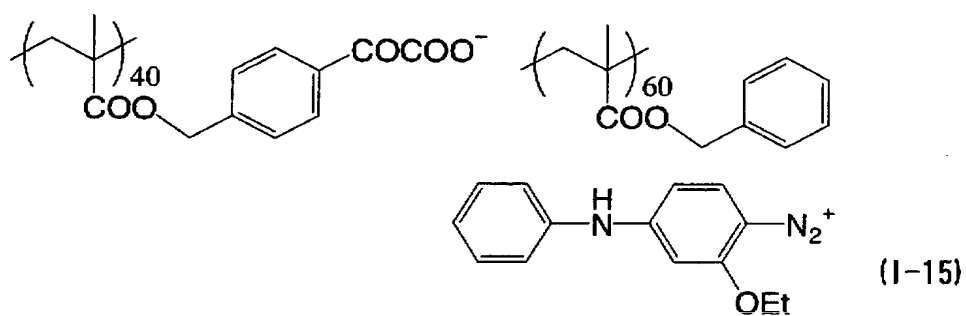
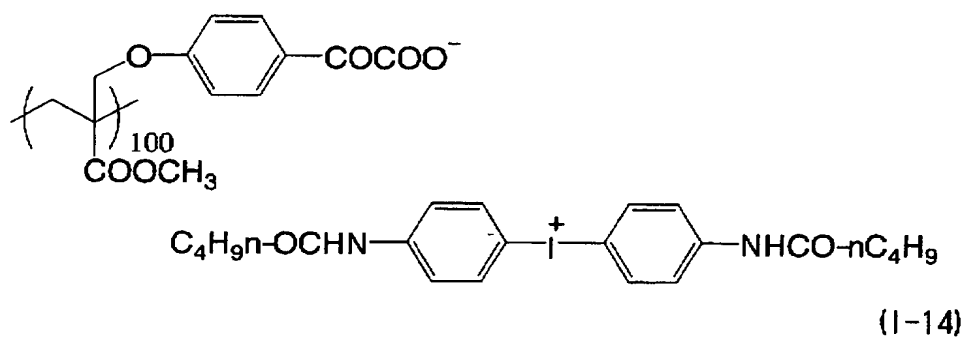
【 0 0 3 4 】

【化 9】



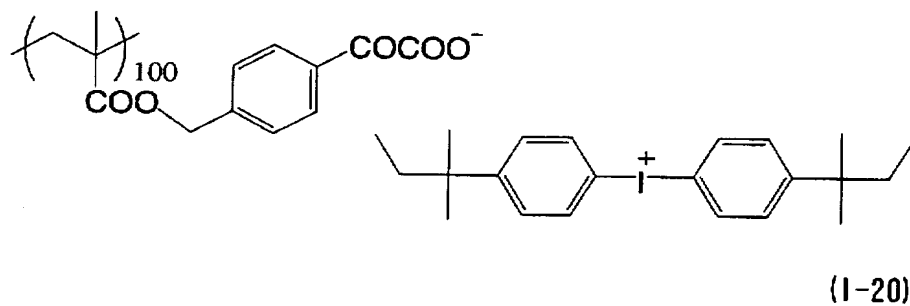
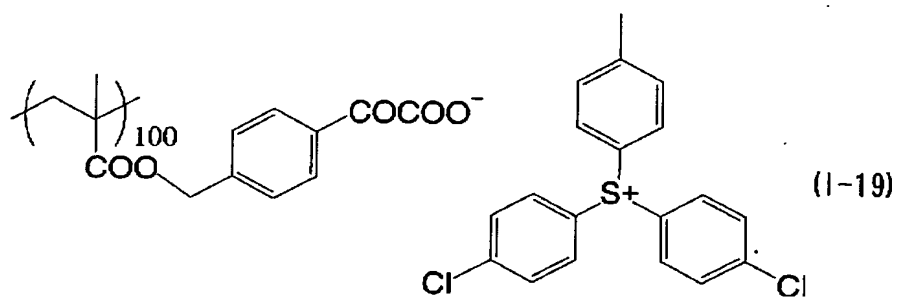
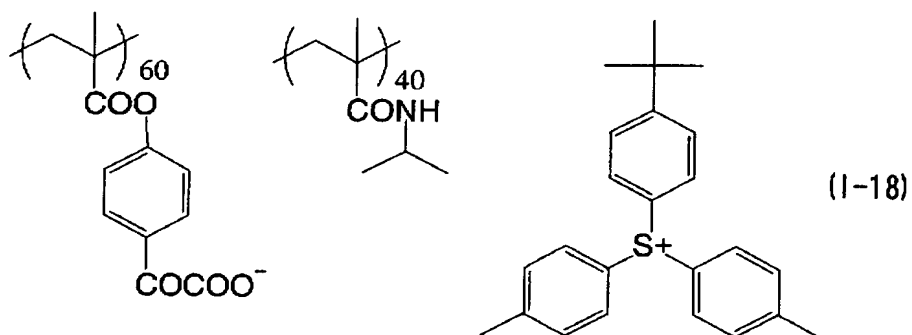
【0035】

【化10】



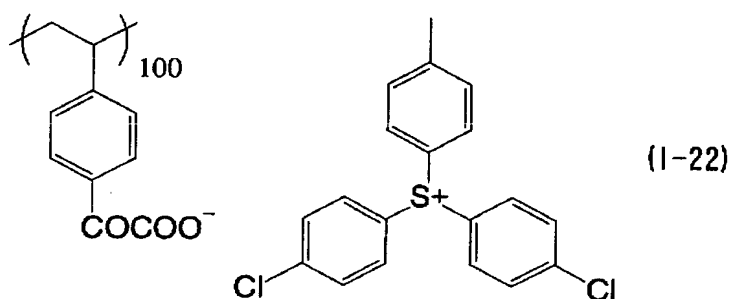
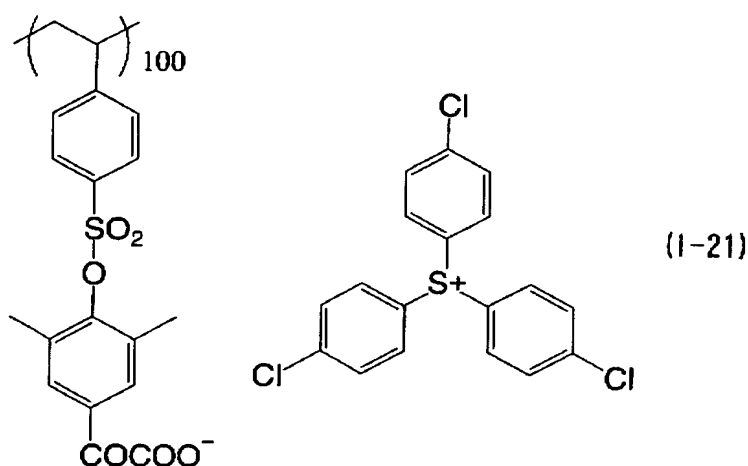
【0036】

【化 11】



【0037】

## 【化 12】



## 【0038】

本発明の高分子化合物は、公知の方法を用いて容易に合成することができる。例えば、米国特許第4046577記載の方法に従って、中間体、即ち、対イオンである特定オニウムカチオンの導入前の化合物を合成することができ、ここに公知の方法でオニウムカチオンを導入し、本発明の高分子化合物を得ることができる。また、J. Org. Chem. Vol. 52, 22 (1987) 5026-に記載の方法により得ることができる oxo-(4-vinyl-phenyl)-acetic acid ethyl ester を重合し、アルカリ水溶液などで加水分解した後、公知の方法でオニウムカチオンを導入することによっても得ることができる。

## 【0039】

また、本発明の高分子化合物の合成に用いられるモノマーは、フェノール化合

物及びその誘導体、フェノキシ化合物及びその誘導体、スチレン化合物及びその誘導体、芳香族化合物に、フリーデルクラフツ反応によりグリオキシエチル基 ( $\text{COCOOCCH}_2\text{CH}_3$ ) を導入し、スチレンスルホニルクロリド、クロロメチルスチレン、(メタ) アクリル酸クロリド、(メタ) アクリル酸無水物などの重合性化合物と反応させることにより、容易に合成することが可能である。

#### 【0040】

本発明の高分子化合物はその構造内に重合開始能を有する部分構造が存在することから、重合性組成物に好適に使用することができ、また、光や熱により高感度で硬化し、膜性も良好であることから、画像形成性の組成物として好適に使用することができる。

以下に本発明の高分子化合物の応用例を挙げて説明する。

本発明の高分子化合物を、画像形成材料等に用いる重合性組成物に適用する場合、その添加量は固形分換算で、0.5～50質量%であることが好ましく、3～30質量%であることがさらに好ましく、5～20質量%であることが最も好ましい。

また、本発明の高分子化合物を重合性組成物の開始剤として用いる際に、他の増感剤、開始剤とも併用することができる。

併用可能な他の重合開始剤としては、トリアジン化合物、ボレート化合物、アゾ化合物、過酸化物、ロフィンダイマー、アシルフォスフィン化合物等を挙げることができる。これらの化合物は重合性組成物に、前記本発明の高分子化合物に対して0～30質量%、好ましくは0～10質量%の範囲で添加することができる。

#### 【0041】

このような重合性組成物には、上述の本発明の高分子化合物より発生したラジカルを開始剤として重合反応を生起する重合性の不飽和基を有する化合物（以下、適宜、重合性化合物と称する）を含有することが好ましい。

このような場合に使用される重合性化合物は、少なくとも一個のエチレン性不飽和二重結合を有する付加重合性化合物であることが好ましく、末端エチレン性不飽和結合を少なくとも1個、より好ましくは2個以上有する化合物から選ばれ



ることが好ましい。このような化合物群は当該産業分野において広く知られるものであり、本発明においてはこれらを特に限定無く用いることができる。これらは、例えば、モノマー、プレポリマー、すなわち 2 量体、3 量体及びオリゴマー、又はそれらの混合物ならびにそれらの共重合体などの化学的形態をもつものを包含する。

#### 【0042】

モノマー及びその共重合体の例としては、不飽和カルボン酸（例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、マレイン酸など）や、そのエステル類、アミド類があげられ、好ましくは、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アルコール化合物とのエステル、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アミン化合物とのアミド類が用いられる。また、ヒドロキシ基や、アミノ基、メルカプト基等の求核性置換基を有する不飽和カルボン酸エステル、アミド類と単官能もしくは多官能イソシアナート類、エポキシ類との付加反応物、単官能もしくは、多官能のカルボン酸との脱水縮合反応物等も好適に使用される。

#### 【0043】

また、イソシアナート基や、エポキシ基、等の親電子性置換基を有する、不飽和カルボン酸エステル、アミド類と単官能もしくは多官能のアルコール類、アミン類、チオール類との付加反応物、ハロゲン基や、トシルオキシ基、等の脱離性置換基を有する、不飽和カルボン酸エステル、アミド類と単官能もしくは多官能のアルコール類、アミン類、チオール類との置換反応物も好適である。また、別の例として、上記の不飽和カルボン酸の代わりに、不飽和ホスホン酸、スチレン、ビニルエーテル等に置き換えた化合物群を使用することも可能である。

#### 【0044】

脂肪族多価アルコール化合物と不飽和カルボン酸とのエステルのモノマーの具体例としては、アクリル酸エステルとして、エチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、1, 3-ブタンジオールジアクリレート、テトラメチレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリ（アクリロイルオキシプロピル）

エーテル、トリメチロールエタントリアクリレート、ヘキサンジオールジアクリレート、1, 4-シクロヘキサンジオールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールジアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ソルビトールトリアクリレート、ソルビトールテトラアクリレート、ソルビトールペンタアクリレート、ソルビトールヘキサアクリレート、トリ（アクリロイルオキシエチル）イソシアヌレート、ポリエステルアクリレートオリゴマー等がある。

#### 【0045】

メタクリル酸エステルとしては、テトラメチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールエタントリメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、1, 3-ブタンジオールジメタクリレート、ヘキサンジオールジメタクリレート、ペンタエリスリトールジメタクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、ジペンタエリスリトールジメタクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサメタクリレート、ソルビトールトリメタクリレート、ソルビトールテトラメタクリレート、ビス〔p-（3-メタクリルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ）フェニル〕ジメチルメタン、ビス〔p-（メタクリルオキシエトキシ）フェニル〕ジメチルメタン等がある。

#### 【0046】

イタコン酸エステルとしては、エチレングリコールジイタコネート、プロピレングリコールジイタコネート、1, 3-ブタンジオールジイタコネート、1, 4-ブタンジオールジイタコネート、テトラメチレングリコールジイタコネート、ペンタエリスリトールジイタコネート、ソルビトールテトライタコネート等がある。

#### 【0047】

クロトン酸エステルとしては、エチレングリコールジクロトネート、テトラメ

チレングリコールジクロトネート、ペンタエリスリトールジクロトネート、ソルビトールテトラジクロトネート等がある。

イソクロトン酸エステルとしては、エチレングリコールジイソクロトネート、ペンタエリスリトールジイソクロトネート、ソルビトールテトライソクロトネート等がある。

#### 【0048】

マレイン酸エステルとしては、エチレングリコールジマレート、トリエチレングリコールジマレート、ペンタエリスリトールジマレート、ソルビトールテトラマレート等がある。

#### 【0049】

その他のエステルの例として、例えば、特公昭46-27926号公報、特公昭51-47334号公報、特開昭57-196231号公報に記載の脂肪族アルコール系エステル類や、特開昭59-5240号公報、特開昭59-5241号公報、特開平2-226149号公報に記載の芳香族系骨格を有するもの、特開平1-165613号公報に記載のアミノ基を含有するもの等も好適に用いられる。

更に、前述のエステルモノマーは混合物としても使用することができる。

#### 【0050】

また、脂肪族多価アミン化合物と不飽和カルボン酸とのアミドのモノマーの具体例としては、メチレンビス-アクリルアミド、メチレンビス-メタクリルアミド、1,6-ヘキサメチレンビス-アクリルアミド、1,6-ヘキサメチレンビス-メタクリルアミド、ジエチレントリアミントリスアクリルアミド、キシリレンビスアクリルアミド、キシリレンビスメタクリルアミド等がある。

その他の好ましいアミド系モノマーの例としては、特公昭54-21726記載のシクロヘキシレン構造を有するものをあげることができる。

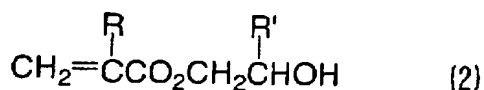
#### 【0051】

また、イソシアネートと水酸基の付加反応を用いて製造されるウレタン系付加重合性化合物も好適であり、そのような具体例としては、例えば、特公昭48-41708号公報中に記載されている1分子に2個以上のイソシアネート基を有

するポリイソシアネート化合物に、下記一般式(2)で示される水酸基を含有するビニルモノマーを付加させた1分子中に2個以上の重合性ビニル基を含有するビニルウレタン化合物等が挙げられる。

【0052】

【化13】



【0053】

一般式(2)中、R及びR'は、それぞれ独立にH原子又はCH<sub>3</sub>を示す。

また、特開昭51-37193号、特公平2-32293号、特公平2-16765号の各公報に記載されているようなウレタンアクリレート類や、特公昭58-49860号、特公昭56-17654号、特公昭62-39417、特公昭62-39418号の各公報に記載のエチレンオキサイド系骨格を有するウレタン化合物類も好適である。

【0054】

更に、特開昭63-277653号、特開昭63-260909号、特開平1-105238号の各公報に記載される、分子内にアミノ構造やスルフィド構造を有する付加重合性化合物類を用いることによって、非常に硬化反応速度に優れた感熱性組成物を得ることができる。

【0055】

その他の例としては、特開昭48-64183号、特公昭49-43191号、特公昭52-30490号の各公報に記載されているようなポリエステルアクリレート類、エポキシ樹脂と(メタ)アクリル酸を反応させたエポキシアクリレート類等の多官能のアクリレートやメタクリレートをあげることができる。また、特公昭46-43946号、特公平1-40337号、特公平1-40336号の各公報に記載の特定の不飽和化合物や、特開平2-25493号公報記載のビニルホスホン酸系化合物等もあげることができる。また、ある場合には、特開

昭61-22048号記載のペルフルオロアルキル基を含有する構造が好適に使用される。更に日本接着協会誌 vol. 20、No. 7、300～308ページ（1984年）に光硬化性モノマー及びオリゴマーとして紹介されているものも使用することができる。

#### 【0056】

重合性化合物は、1種単独で用いてもよいし、2種以上併用してもよい。

本発明に係る重合性化合物の配合比に関しては、多い方が感度的に有利であるが、多すぎる場合には、好ましくない相分離が生じたり、組成物の粘着性による製造工程上の問題（例えば、感材成分の転写、粘着に由来する製造不良）や、平版印刷版原版とした場合、現像液からの析出が生じる等の問題を生じうる。これらの観点から、重合性組成物中の重合性化合物は、これを平版印刷版原版の記録層に用いる場合も同様に、全固形分中、20～70質量%が好ましく、25～50質量%がより好ましい。

#### 【0057】

なお、このような重合性組成物を波長700～1200nmで露光する際には、硬化性向上の観点から、700～1200nmに極大吸収波長を有する化合物（以下、適宜、赤外線吸収剤と称する）を含有することが好ましい。ここで用いられる赤外線吸収剤としては、入手容易な高出力レーザへの適合性の観点から、波長700～1200nmに吸収極大を有する赤外線吸収染料または顔料を用いることが好ましく、これらの添加により、平版印刷版原版の記録層として用いた場合に、赤外線レーザによる画像形成に好適に使用することができる。

#### 【0058】

このような赤外線吸収染料としては、市販の染料、及び、例えば「染料便覧」（有機合成化学協会編集、昭和45年刊）等の文献に記載されている公知のものが利用できる。具体的には、アゾ染料、金属錯塩アゾ染料、ピラズロンアゾ染料、ナフトキノン染料、アントラキノン染料、フタロシアニン染料、カルボニウム染料、キノンイミン染料、メチン染料、シアニン染料、スクアリリウム色素、ピリリウム塩、金属チオレート錯体、オキソノール染料、ジイモニウム染料、アミニウム染料、クロコニウム染料等の染料が挙げられる。

## 【0059】

好ましい染料としては、例えば、特開昭58-125246号、特開昭59-84356号、特開昭59-202829号、特開昭60-78787号等の各公報に記載されているシアニン染料、特開昭58-173696号、特開昭58-181690号、特開昭58-194595号等の各公報に記載されているメチン染料、特開昭58-112793号、特開昭58-224793号、特開昭59-48187号、特開昭59-73996号、特開昭60-52940号、特開昭60-63744号等の各公報に記載されているナフトキノン染料、特開昭58-112792号公報等に記載されているスクアリリウム色素、英国特許434, 875号明細書に記載のシアニン染料等を挙げることができる。

## 【0060】

また、米国特許第5, 156, 938号明細書記載の近赤外吸収増感剤も好適に用いられ、また、米国特許第3, 881, 924号明細書記載の置換されたアリアルベンゾ（チオ）ピリリウム塩、特開昭57-142645号公報（米国特許第4, 327, 169号明細書）記載のトリメチンチアピリリウム塩、特開昭58-181051号、同58-220143号、同59-41363号、同59-84248号、同59-84249号、同59-146063号、同59-146061号の各公報に記載されているピリリウム系化合物、特開昭59-216146号公報に記載のシアニン色素、米国特許第4, 283, 475号明細書に記載のペンタメチンチオピリリウム塩等や特公平5-13514号公報、同5-19702号公報に開示されているピリリウム化合物も好ましく用いられる。

## 【0061】

また、染料として好ましい別の例として、米国特許第4, 756, 993号明細書中に式（I）、（II）として記載されている近赤外吸収染料を挙げることができる。

## 【0062】

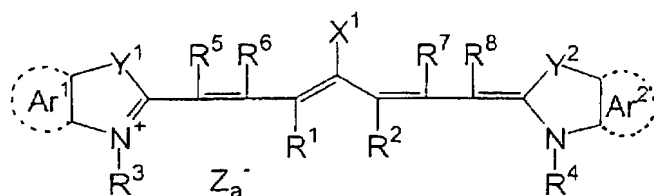
これらの染料のうち特に好ましいものとしては、シアニン色素、フタロシアニン染料、オキソノール染料、スクアリリウム色素、ピリリウム塩、チオピリリウ

ム染料、ニッケルチオレート錯体が挙げられる。更に、下記一般式 (a) ~ 一般式 (e) で示される染料が光熱変換効率に優れるため好ましく、特に下記一般式 (a) で示されるシアニン色素は、本発明における記録層中で使用した場合に、高い重合活性を与え、且つ、安定性、経済性に優れるため最も好ましい。

【0063】

【化14】

一般式 (a)

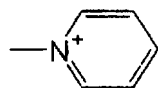


【0064】

一般式 (a) 中、 $X^1$ は、水素原子、ハロゲン原子、 $-NAr_2$ 、 $X^2-L^1$ 又は以下に示す基を表す。ここで、 $Ar$ は、炭素原子数6~18の芳香族炭化水素基を示し、かかる芳香族炭化水素基は、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基、シアノ基、カルボキシ基、ニトロ基、アミド基、エステル基、アルコキシ基、アミノ基で置換されていてもよい。また、 $X^2$ は酸素原子又は、硫黄原子を示し、 $L^1$ は、炭素原子数1~12の炭化水素基、ヘテロ原子を有する芳香族環、ヘテロ原子を含む炭素原子数1~12の炭化水素基を示す。なお、ここでヘテロ原子とは、N、S、O、ハロゲン原子、Seを示す。

【0065】

【化15】



【0066】

$R^1$ 及び $R^2$ は、それぞれ独立に、炭素原子数1~12の炭化水素基を示す。記録層塗布液の保存安定性から、 $R^1$ 及び $R^2$ は、炭素原子数2個以上の炭化水素基

であることが好ましく、更に、 $R^1$ と $R^2$ とは互いに結合し、5員環又は6員環を形成していることが特に好ましい。

#### 【0067】

$Ar^1$ 、 $Ar^2$ は、それぞれ同じでも異なってもよく、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基を示す。好ましい芳香族炭化水素基としては、ベンゼン環及びナフタレン環が挙げられる。また、好ましい置換基としては、炭素原子数12個以下の炭化水素基、ハロゲン原子、炭素原子数12個以下のアルコキシ基が挙げられる。 $Y^1$ 、 $Y^2$ は、それぞれ同じでも異なってもよく、硫黄原子又は炭素原子数12個以下のジアルキルメチレン基を示す。 $R^3$ 、 $R^4$ は、それぞれ同じでも異なってもよく、置換基を有していてもよい炭素原子数20個以下の炭化水素基を示す。好ましい置換基としては、炭素原子数12個以下のアルコキシ基、カルボキシル基、スルホ基が挙げられる。 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 及び $R^8$ は、それぞれ同じでも異なってもよく、水素原子又は炭素原子数12個以下の炭化水素基を示す。原料の入手性から、好ましくは水素原子である。また、 $Za^-$ は、対アニオンを示す。ただし、 $R^1 \sim R^8$ のいずれかにスルホ基が置換されている場合は、 $Za^-$ は必要ない。好ましい $Za^-$ は、記録層塗布液の保存安定性から、ハロゲンイオン、過塩素酸イオン、テトラフルオロボレートイオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、及びスルホン酸イオンであり、特に好ましくは、過塩素酸イオン、ヘキサフルオロフォスフェートイオン、及びアリアルスルホン酸イオンである。

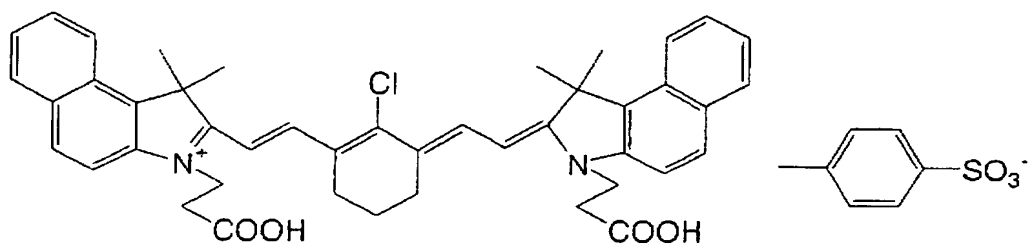
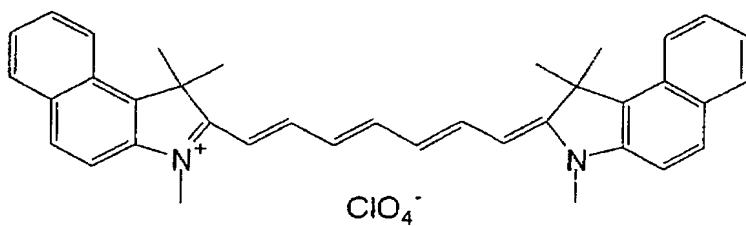
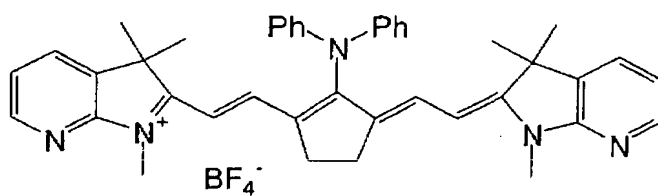
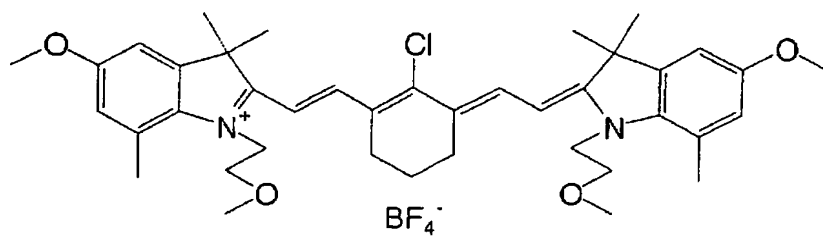
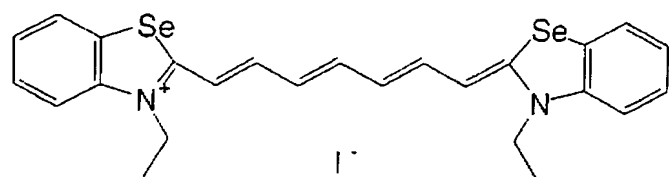
#### 【0068】

本発明において、好適に用いることのできる一般式(a)で示されるシアニン色素の具体例としては、以下に例示するものの他、特開2001-133969公報の段落番号[0017]～[0019]、特開2002-40638公報の段落番号[0012]～[0038]、特開2002-23360公報の段落番号[0012]～[0023]に記載されたものを挙げることができる。

#### 【0069】

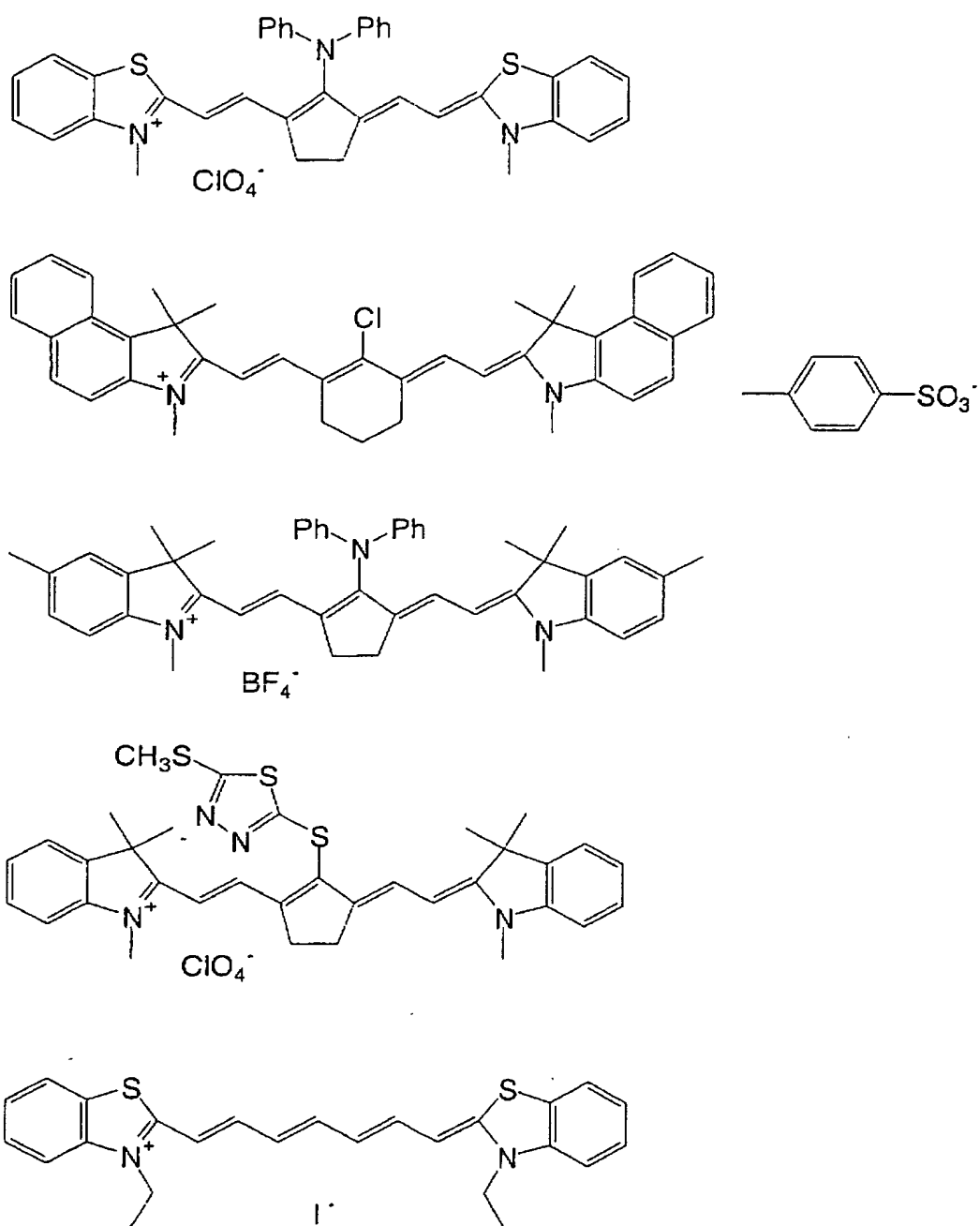


【化 16】



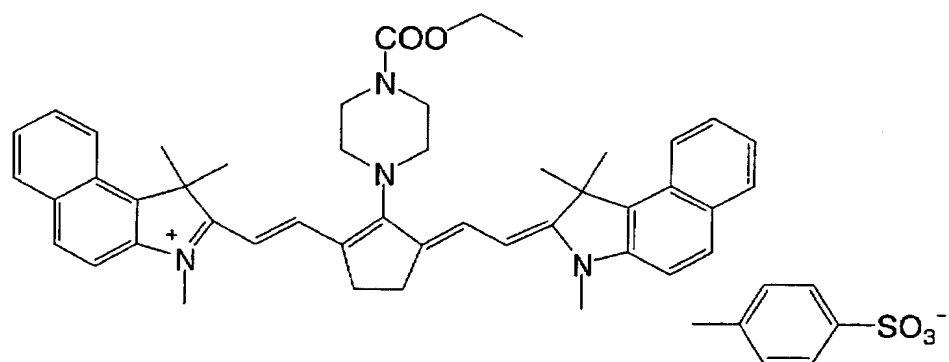
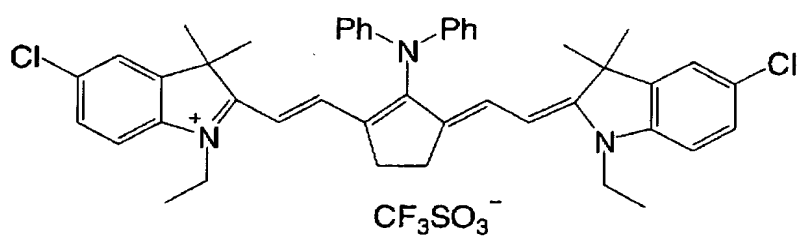
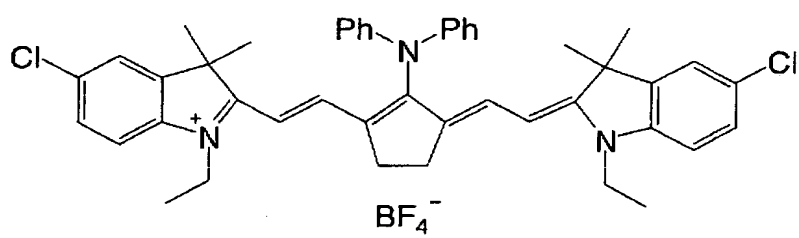
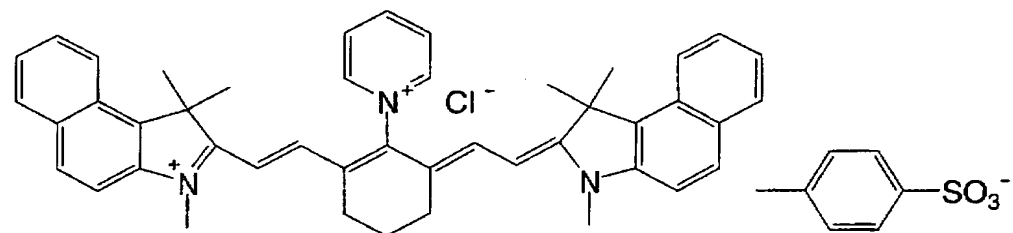
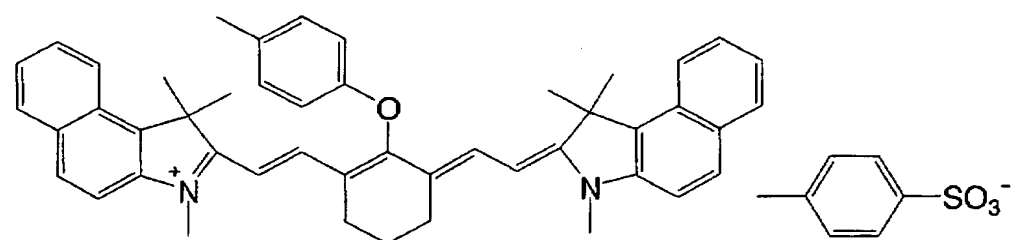
【0070】

【化17】



【0071】

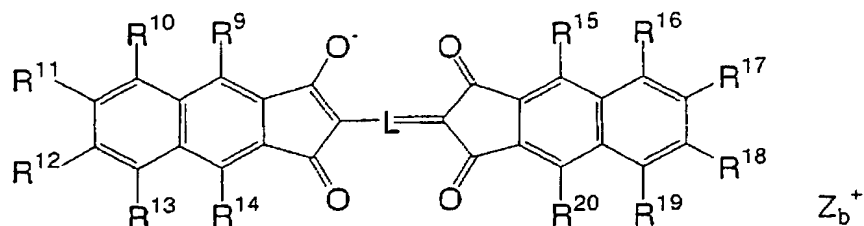
## 【化 18】



## 【0072】

## 【化 19】

## 一般式 (b)



## 【0073】

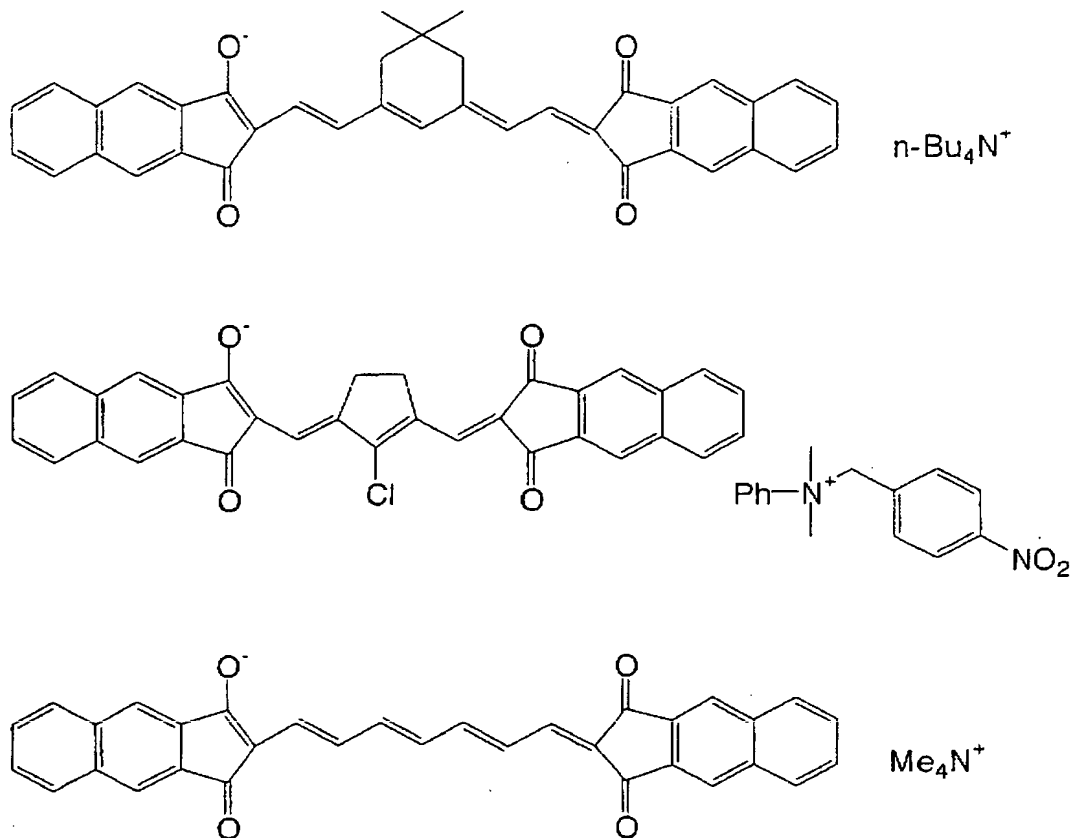
一般式 (b) 中、L は共役炭素原子数 7 以上のメチン鎖を表し、該メチン鎖は置換基を有していてもよく、置換基が互いに結合して環構造を形成していてもよい。Z<sub>b</sub><sup>+</sup> は対カチオンを示す。好ましい対カチオンとしては、アンモニウム、ヨードニウム、スルホニウム、ホスホニウム、ピリジニウム、アルカリ金属カチオン (Ni<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Li<sup>+</sup>) などが挙げられる。R<sup>9</sup>~R<sup>14</sup> 及び R<sup>15</sup>~R<sup>20</sup> は互いに独立に水素原子又はハロゲン原子、シアノ基、アルキル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基、カルボニル基、チオ基、スルホニル基、スルフィニル基、オキシ基、又はアミノ基から選択される置換基、或いは、これらを 2 つ若しくは 3 つ組合せた置換基を表し、互いに結合して環構造を形成していてもよい。ここで、前記一般式 (b) 中、L が共役炭素原子数 7 のメチン鎖を表すもの、及び、R<sup>9</sup>~R<sup>14</sup> 及び R<sup>15</sup>~R<sup>20</sup> がすべて水素原子を表すものが入手の容易性と効果の観点から好ましい。

## 【0074】

本発明に係る重合性組成物に、好適に用いることのできる一般式 (b) で示される染料の具体例としては、以下に例示するものを挙げることができる。

## 【0075】

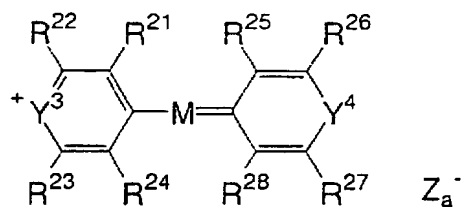
## 【化20】



【0076】

## 【化21】

一般式 (c)



【0077】

一般式 (c) 中、Y<sup>3</sup>及びY<sup>4</sup>は、それぞれ、酸素原子、硫黄原子、セレン原子、又はテルル原子を表す。Mは、共役炭素数5以上のメチン鎖を表す。R<sup>21</sup>～R<sup>24</sup>及びR<sup>25</sup>～R<sup>28</sup>は、それぞれ同じであっても異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アルキル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル

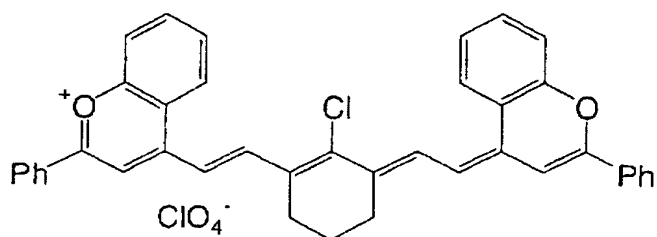
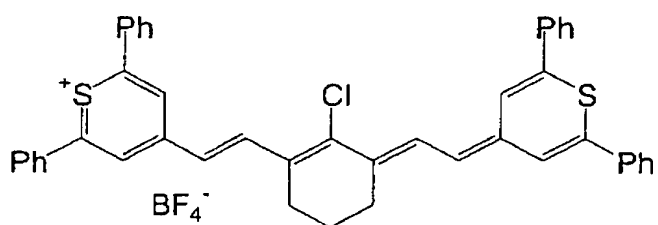
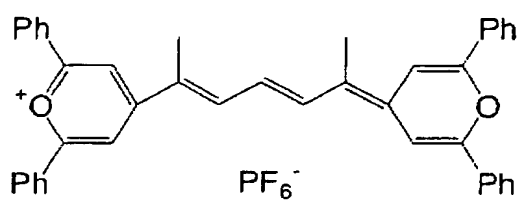
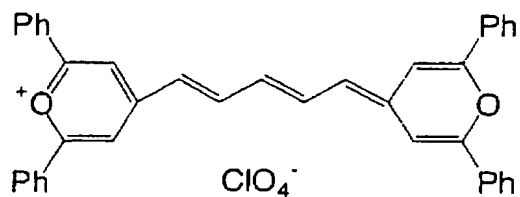
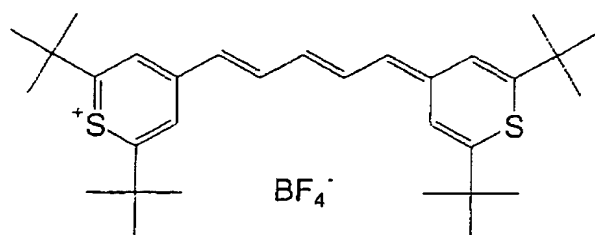
基、カルボニル基、チオ基、スルホニル基、スルフィニル基、オキシ基、又はアミノ基を表す。また、式中  $Z a^-$  は対アニオンを表し、前記一般式 (a) における  $Z a^-$  と同義である。

【0078】

本発明に係る重合性組成物に好適に用いることのできる一般式 (c) で示される染料の具体例としては、以下に例示するものを挙げることができる。

【0079】

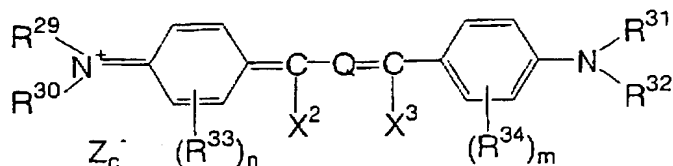
【化 22】



【0080】

## 【化 2 3】

## 一般式 (d)



## 【0081】

一般式 (d) 中、 $R^{29}$ ないし $R^{31}$ は各々独立に、水素原子、アルキル基、又はアリール基を示す。 $R^{33}$ 及び $R^{34}$ は各々独立に、アルキル基、置換オキシ基、又はハロゲン原子を示す。 $n$ 及び $m$ は各々独立に0ないし4の整数を示す。 $R^{29}$ と $R^{30}$ 、又は $R^{31}$ と $R^{32}$ はそれぞれ結合して環を形成してもよく、また $R^{29}$ 及び／又は $R^{30}$ は $R^{33}$ と、また $R^{31}$ 及び／又は $R^{32}$ は $R^{34}$ と結合して環を形成してもよく、更に、 $R^{33}$ 或いは $R^{34}$ が複数存在する場合に、 $R^{33}$ 同士あるいは $R^{34}$ 同士は互いに結合して環を形成してもよい。 $X^2$ 及び $X^3$ は各々独立に、水素原子、アルキル基、又はアリール基であり、 $X^2$ 及び $X^3$ の少なくとも一方は水素原子又はアルキル基を示す。 $Q$ は置換基を有していてもよいトリメチン基又はペンタメチン基であり、2価の有機基とともに環構造を形成してもよい。 $Z_{c-}$ は対アニオンを示し、前記一般式 (a) における $Z_{a-}$ と同義である。

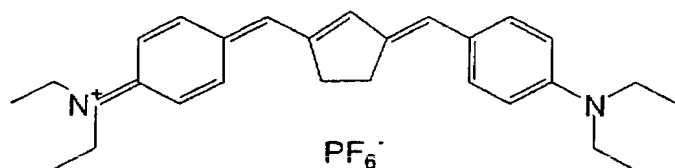
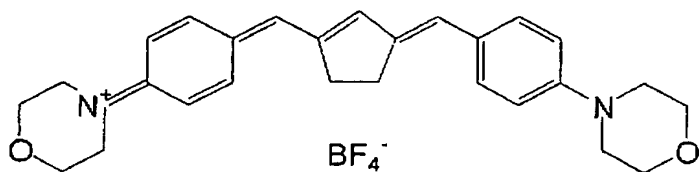
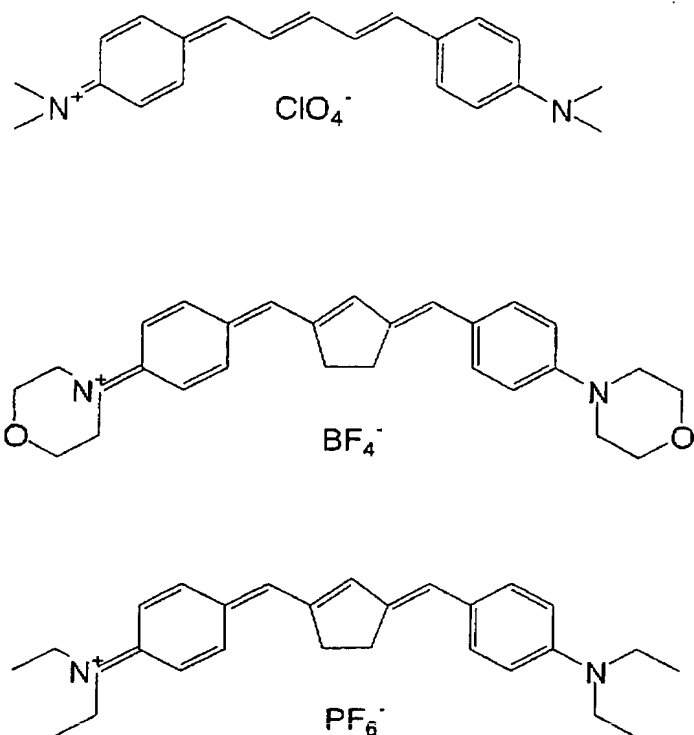
## 【0082】

本発明に係る重合性組成物に、好適に用いることのできる一般式 (d) で示される染料の具体例としては、以下に例示するものを挙げることができる。

## 【0083】



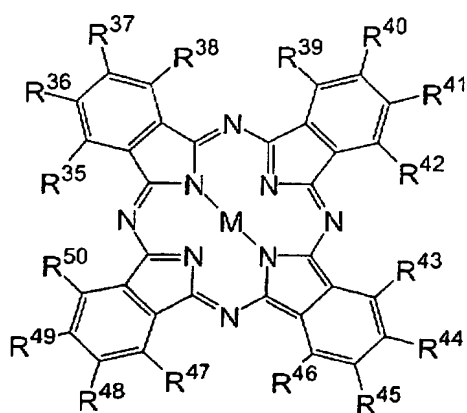
【化 2 4】



【 0 0 8 4 】

【化 2 5】

一般式 (e)



【 0 0 8 5 】

一般式 (e) 中、 $R^{35}$ ～ $R^{50}$ はそれぞれ独立に、置換基を有してもよい水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アルキル基、アリール基、アルケニル基、アルキ

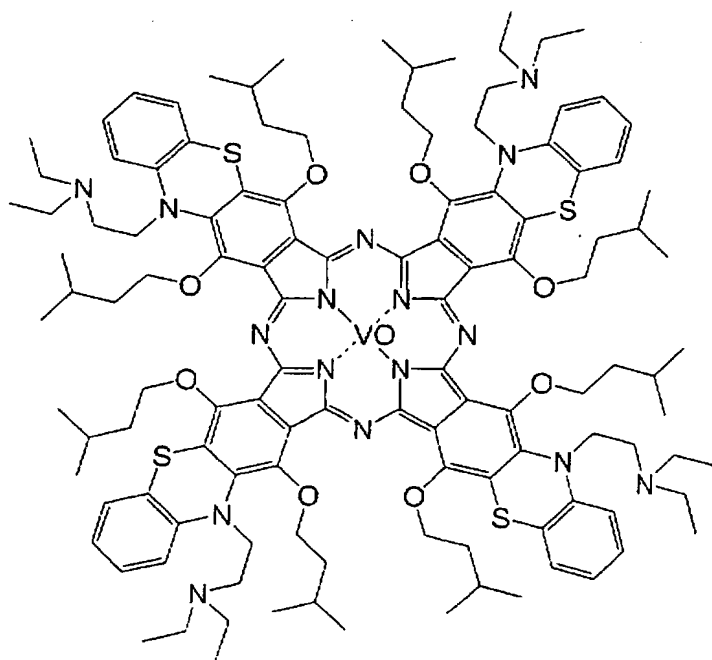
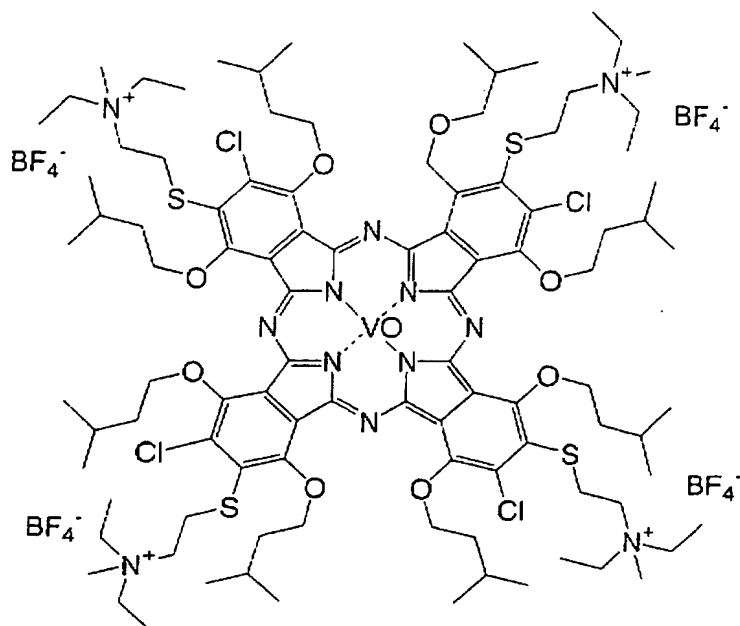
ニル基、水酸基、カルボニル基、チオ基、スルホニル基、スルフィニル基、オキシ基、アミノ基、オニウム塩構造を示す。Mは2つの水素原子若しくは金属原子、ハロメタル基、オキシメタル基を示すが、そこに含まれる金属原子としては、周期律表のⅠA、ⅡA、ⅢB、ⅣB族原子、第一、第二、第三周期の遷移金属、ランタノイド元素が挙げられ、中でも、銅、マグネシウム、鉄、亜鉛、コバルト、アルミニウム、チタン、バナジウムが好ましい。

【0086】

本発明に係る重合性組成物に、好適に用いることのできる一般式(e)で示される染料の具体例としては、以下に例示するものを挙げることができる。

【0087】

## 【化 26】



## 【0088】

本発明に係る重合性組成物に、赤外線吸収剤として使用される顔料としては、市販の顔料及びカラーインデックス (C. I.) 便覧、「最新顔料便覧」(日本顔料技術協会編、1977年刊)、「最新顔料応用技術」(CMC出版、198

6 年刊)、「印刷インキ技術」CMC 出版、1984 年刊)に記載されている顔料が挙げられる。

#### 【0089】

顔料の種類としては、黒色顔料、黄色顔料、オレンジ色顔料、褐色顔料、赤色顔料、紫色顔料、青色顔料、緑色顔料、蛍光顔料、金属粉顔料、その他、ポリマー結合色素が挙げられる。具体的には、不溶性アゾ顔料、アゾレーキ顔料、縮合アゾ顔料、キレートアゾ顔料、フタロシアニン系顔料、アントラキノン系顔料、ペリレン及びペリノン系顔料、チオインジゴ系顔料、キナクリドン系顔料、ジオキサジン系顔料、イソインドリノン系顔料、キノフタロン系顔料、染付けレーキ顔料、アジン顔料、ニトロソ顔料、ニトロ顔料、天然顔料、蛍光顔料、無機顔料、カーボンプラック等が使用できる。これらの顔料のうち好ましいものはカーボンプラックである。

#### 【0090】

これら顔料は表面処理をせずに用いてもよく、表面処理を施して用いてもよい。表面処理の方法には、樹脂やワックスを表面コートする方法、界面活性剤を付着させる方法、反応性物質（例えば、シランカップリング剤、エポキシ化合物、ポリイソシアネート等）を顔料表面に結合させる方法等が考えられる。上記の表面処理方法は、「金属石鹸の性質と応用」（幸書房）、「印刷インキ技術」（CMC 出版、1984 年刊）及び「最新顔料応用技術」（CMC 出版、1986 年刊）に記載されている。

#### 【0091】

顔料の粒径は  $0.01 \sim 10 \mu\text{m}$  の範囲にあることが好ましく、 $0.05 \sim 1 \mu\text{m}$  の範囲にあることが更に好ましく、特に  $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$  の範囲にあることが好ましい。顔料の粒径が  $0.01 \mu\text{m}$  未満のときは分散物の画像記録層塗布液中での安定性の点で好ましくなく、また、 $10 \mu\text{m}$  を越えると画像記録層の均一性の点で好ましくない。

#### 【0092】

顔料を分散する方法としては、インク製造やトナー製造等に用いられる公知の分散技術が使用できる。分散機としては、超音波分散器、サンドミル、アトライ

ター、パールミル、スーパーミル、ボールミル、インペラー、デスパーザー、KDミル、コロイドミル、ダイナトロン、3本ロールミル、加圧ニーダー等が挙げられる。詳細は、「最新顔料応用技術」（CMC出版、1986年刊）に記載されている。

#### 【0093】

本発明に係る重合性組成物に用いられる赤外線吸収剤は、1種のみを用いてもよく、2種以上を併用することもできる。

#### 【0094】

ここで用いられる赤外線吸収剤としては、シアニン色素やオキソノール系色素などの電荷を有する色素が、本発明の重合性化合物の対カチオンであるオニウム塩との相互作用を形成しやすくなり、画像形成性が向上するため好ましい。

感度の観点からは、一般式（a）で示されるシアニン色素がより好ましく、一般式（a）で示されるシアニン色素の中でも、 $X^1$ がジアリールアミノ基又は $X^2-L^1$ であるシアニン色素が好ましく、ジアリールアミノ基を有するシアニン色素がさらに好ましい。

また、両末端のインドレニン部位に、電子吸引性基又は重原子含有置換基を有するシアニン色素も好ましく、例えば、特願2001-6323明細書中に記載のものが好適に用いられる。

#### 【0095】

本発明に係る重合性組成物に用いられる赤外線吸収剤は、これを平版印刷版原版の記録層に用いる場合も同様に、全固形分中、0.5～8質量%添加されることが好ましい。添加量がこの範囲より少なすぎる場合には、添加の効果である露光による特性変化の感度向上効果が十分に得られず、感光性が十分に得られない傾向があり、多すぎる場合には膜の均一性や強度が低下する傾向にあるため、いずれも好ましくない。

また、このような重合性組成物を光重合性組成物として用いる場合、露光波長により、必要に応じて、ベンゾフェノン及びその誘導体などのベンゾフェノン類、クマリン1、クマリン338などのクマリン類、ナフタレン類、メロシアニン類、等の公知の増感剤を併用することもできる。

## 【0096】

[平版印刷版原版への応用]

以下、本発明の新規高分子化合物を含有する重合性組成物を平版印刷版原版の記録層として用いた場合について説明する。

本発明に係る平版印刷版原版は、支持体上に、本発明の高分子化合物（開始剤としての機能を有する）、重合性化合物及び好ましくはさらに赤外線吸収剤を含有する記録層を有してなり、必要に応じて中間層、保護層等の他の層を設けてもよい。

## 【0097】

(記録層)

本発明に係る平版印刷版原版において画像形成機能を有する記録層について説明する。本発明に係る平版印刷版原版の記録層は、本発明の高分子化合物、重合性化合物、及び所望により赤外線吸収剤を含有し、さらにバインダーポリマーを含有することが好ましい。

このような平版印刷版原版の記録層においては、本発明の高分子化合物は、重合性化合物の重合を開始、促進させる重合開始剤として機能する。

## 【0098】

(バインダーポリマー)

本発明に係る平版印刷版原版においては、記録層に更にバインダーポリマーを使用することが好ましい。バインダーポリマーとしては線状有機高分子重合体を含有させることが好ましい。このような「線状有機高分子重合体」としては、どれを使用しても構わない。好ましくは水現像あるいは弱アルカリ水現像を可能とする水あるいは弱アルカリ水可溶性又は膨潤性である線状有機高分子重合体を選択される。線状有機高分子重合体は、組成物の皮膜形成剤としてだけでなく、水、弱アルカリ水あるいは有機溶剤現像剤としての用途に応じて選択使用される。例えば、水可溶性有機高分子重合体を用いると水現像が可能になる。このような線状有機高分子重合体としては、側鎖にカルボン酸基を有する付加重合体、例えば、特開昭59-44615号、特公昭54-34327号、特公昭58-12577号、特公昭54-25957号、特開昭54-92723号、特開昭59

ー53836号、特開昭59-71048号の各公報に記載されているもの、すなわち、メタクリル酸共重合体、アクリル酸共重合体、イタコン酸共重合体、クロトン酸共重合体、マレイン酸共重合体、部分エステル化マレイン酸共重合体等がある。また同様に側鎖にカルボン酸基を有する酸性セルロース誘導体がある。この他に水酸基を有する付加重合体に環状酸無水物を付加させたものなどが有用である。

#### 【0099】

特にこれらの中で〔ベンジル（メタ）アクリレート／（メタ）アクリル酸／必要に応じてその他の付加重合性ビニルモノマー〕共重合体、〔アリル（メタ）アクリレート／（メタ）アクリル酸／必要に応じてその他の付加重合性ビニルモノマー〕共重合体、及び、特開2000-131837の実施例に記載されているようなアクリル基を含有するポリマー等は、膜強度、感度、現像性のバランスに優れており、好適である。

#### 【0100】

また、特公平7-12004号、特公平7-120041号、特公平7-120042号、特公平8-12424号、特開昭63-287944号、特開昭63-287947号、特開平1-271741号、特願平10-116232号等の各公報に記載される、酸基を含有するウレタン系バインダーポリマーは、非常に、強度に優れるので、耐刷性・低露光適性の点で有利である。

また、特開平11-171907公報に記載のアミド基を有するバインダーは優れた現像性と膜強度をあわせもち、好適である。

#### 【0101】

更にこの他に水溶性線状有機高分子として、ポリビニルピロリドンやポリエチレンオキサイド等が有用である。また硬化皮膜の強度を上げるためにアルコール可溶性ナイロンや2,2-ビスー（4-ヒドロキシフェニル）ープロパンとエピクロロヒドリンのポリエーテル等も有用である。これらの線状有機高分子重合体は全組成物中に任意な量を混和させることができる。しかし90質量%を超える場合には形成される画像強度等の点で好ましい結果を与えない。好ましくは30～85質量%である。また前記（B）重合性化合物と線状有機高分子重合体は、

質量比で  $1/9 \sim 7/3$  の範囲とするのが好ましい。

#### 【0102】

本発明におけるバインダーポリマーとしては、実質的に水に不溶でアルカリ水溶液に可溶なものが用いられる。このため、現像液として、環境上好ましくない有機溶剤を用いないかもしくは非常に少ない使用量に制限できる。このようなバインダーポリマーの酸価（ポリマー 1 g あたりの酸含率を化学等量数で表したもの）と分子量は画像強度と現像性の観点から適宜選択される。好ましい酸価は、 $0.4 \sim 3.0 \text{ meq/g}$  であり好ましい分子量は 3000 から 50 万の範囲で、より好ましくは、酸価が  $0.6 \sim 2.0$  分子量が 1 万から 30 万の範囲である。

#### 【0103】

本発明に係る平版印刷版原版の記録層を構成する組成物中には、更にその用途、製造方法等に適したその他の成分、例えば、増感剤、重合禁止剤、着色剤、硬化皮膜の物性を改良するための無機充填剤や、その他可塑剤、記録層表面のインク着肉性を向上させうる感脂化剤等の公知の添加剤を適宜添加することができる。

#### 【0104】

本発明に係る平版印刷版原版においては、上述した記録層塗布液や、後述の保護層および樹脂中間層等の所望の層の塗布液用成分を溶媒に溶かして、適当な支持体上に塗布することにより平版印刷版原版を製造することができる。

#### 【0105】

記録層の支持体への塗布量は、記録層の感度、現像性、露光膜の強度・耐刷性等の影響を考慮し、用途に応じ適宜選択することが望ましい。塗布量が少なすぎる場合には、耐刷性が十分でなくなる。一方多すぎる場合には、感度が下がり、露光に時間がかかる上、現像処理にもより長い時間を要するため好ましくない。本発明に係る平版印刷版原版における記録層の塗布量は、一般的には、乾燥後の質量で約  $0.1 \sim 10 \text{ g/m}^2$  の範囲が適当である。より好ましくは  $0.5 \sim 5 \text{ g/m}^2$  である。

#### 【0106】



## (支持体)

本発明に係る平版印刷版原版に使用される支持体としては、寸度的に安定な板状物であれば特に制限はなく、例えば、紙、プラスチック（例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン等）がラミネートされた紙、金属板（例えば、アルミニウム、亜鉛、銅等）、プラスチックフィルム（例えば、二酢酸セルロース、三酢酸セルロース、プロピオン酸セルロース、酪酸セルロース、酢酸酪酸セルロース、硝酸セルロース、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリビニルアセタール等）等が挙げられる。これらは、樹脂フィルムや金属板などの単一成分のシートであっても、2以上の材料の積層体であってもよく、例えば、上記のごとき金属がラミネート、若しくは蒸着された紙やプラスチックフィルム、異種のプラスチックフィルム同志の積層シート等が含まれる。

## 【0107】

上記支持体としては、ポリエステルフィルム又はアルミニウム板が好ましく、その中でも寸法安定性がよく、比較的安価であるアルミニウム板は特に好ましい。好適なアルミニウム板は、純アルミニウム板及びアルミニウムを主成分とし、微量の異元素を含む合金板であり、更にアルミニウムがラミネート若しくは蒸着されたプラスチックフィルムでもよい。アルミニウム合金に含まれる異元素には、ケイ素、鉄、マンガン、銅、マグネシウム、クロム、亜鉛、ビスマス、ニッケル、チタン等がある。合金中の異元素の含有量は高々10質量%以下である。本発明において特に好適なアルミニウムは、純アルミニウムであるが、完全に純粋なアルミニウムは精錬技術上製造が困難であるので、僅かに異元素を含有するものでもよい。このように本発明に適用されるアルミニウム板は、その組成が特定されるものではなく、従来より公知公用の素材のアルミニウム板を適宜に利用することができる。

上記アルミニウム板の厚みは、およそ0.1～0.6mm程度、好ましくは0.15～0.4mm、特に好ましくは0.2～0.3mmである。

## 【0108】

アルミニウム板を粗面化するに先立ち、所望により、表面の圧延油を除去する

ための、例えば、界面活性剤、有機溶剤又はアルカリ水溶液等による脱脂処理が行われる。

アルミニウム板の表面の粗面化処理は、種々の方法により行われるが、例えば、機械的に粗面化する方法、電気化学的に表面を溶解粗面化する方法及び化学的に表面を選択溶解させる方法により行われる。機械的方法としては、ボール研磨法、ブラシ研磨法、ブラスト研磨法、バフ研磨法等の公知の方法を用いることができる。また、電気化学的な粗面化法としては塩酸又は硝酸電解液中で交流又は直流により行う方法がある。また、特開昭 5 4 - 6 3 9 0 2 号公報に開示されているように両者を組み合わせた方法も利用することができる。

このように粗面化されたアルミニウム板は、所望により、アルカリエッチング処理、中和処理を経て、表面の保水性や耐摩耗性を高めるために陽極酸化処理を施すことができる。アルミニウム板の陽極酸化処理に用いられる電解質としては、多孔質酸化皮膜を形成する種々の電解質の使用が可能で、一般的には硫酸、リン酸、蔞酸、クロム酸或いはそれらの混酸が用いられる。それらの電解質の濃度は電解質の種類によって適宜決められる。

#### 【 0 1 0 9 】

陽極酸化の処理条件は、用いる電解質により種々変わるので一概に特定し得ないが、一般的には電解質の濃度が 1 ～ 8 0 質量%溶液、液温は 5 ～ 7 0 ℃、電流密度 5 ～ 6 0 A / d m<sup>2</sup>、電圧 1 ～ 1 0 0 V、電解時間 1 0 秒～ 5 分の範囲であれば適当である。

陽極酸化皮膜の量は 1 . 0 g / m<sup>2</sup>以上が好適であるが、より好ましくは 2 . 0 ～ 6 . 0 g / m<sup>2</sup>の範囲である。陽極酸化被膜が 1 . 0 g / m<sup>2</sup>未満であると耐刷性が不十分であったり、平版印刷版の非画像部に傷が付き易くなって、印刷時に傷の部分にインキが付着するいわゆる「傷汚れ」が生じ易くなる。

尚、このような陽極酸化処理は平版印刷版の支持体の印刷に用いる面に施されるが、電気力線の裏回りにより、裏面にも 0 . 0 1 ～ 3 g / m<sup>2</sup>の陽極酸化被膜が形成されるのが一般的である。

#### 【 0 1 1 0 】

支持体表面の親水化処理は、上記陽極酸化処理の後に施されるものであり、従

来より知られている処理法が用いられる。このような親水化処理としては、米国特許第2,714,066号、同第3,181,461号、第3,280,734号及び第3,902,734号の各明細書に開示されているようなアルカリ金属珪酸塩（例えば、珪酸ナトリウム水溶液）法がある。この方法においては、支持体が珪酸ナトリウム水溶液で浸漬処理されるか、又は電解処理される。他に特公昭36-22063号公報に開示されているフッ化ジルコン酸カリウム及び米国特許第3,276,868号、同第4,153,461号、同第4,689,272号の各明細書に開示されているようなポリビニルホスホン酸で処理する方法等が用いられる。

これらの中で、本発明において特に好ましい親水化処理は珪酸塩処理である。珪酸塩処理について、以下に説明する。

#### 【0111】

上述の如き処理を施したアルミニウム板の陽極酸化皮膜を、アルカリ金属珪酸塩が0.1～30質量%、好ましくは0.5～10質量%であり、25℃でのpHが10～13である水溶液に、例えば、15～80℃で0.5～120秒浸漬する。アルカリ金属珪酸塩水溶液のpHが10より低いと液はゲル化し13.0より高いと酸化皮膜が溶解されてしまう。本発明に用いられるアルカリ金属珪酸塩としては、珪酸ナトリウム、珪酸カリウム、珪酸リチウムなどが使用される。アルカリ金属珪酸塩水溶液のpHを高くするために使用される水酸化物としては水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウムなどがある。なお、上記の処理液にアルカリ土類金属塩もしくは第IVB族金属塩を配合してもよい。アルカリ土類金属塩としては、硝酸カルシウム、硝酸ストロンチウム、硝酸マグネシウム、硝酸バリウムのような硝酸塩や、硫酸塩、塩酸塩、リン酸塩、酢酸塩、蓚酸塩、ホウ酸塩などの水溶性の塩が挙げられる。第IVB族金属塩として、四塩化チタン、三塩化チタン、フッ化チタンカリウム、蓚酸チタンカリウム、硫酸チタン、四ヨウ化チタン、塩化酸化ジルコニウム、二酸化ジルコニウム、オキシ塩化ジルコニウム、四塩化ジルコニウムなどを挙げることができる。アルカリ土類金属塩もしくは、第IVB族金属塩は単独又は2以上組み合わせて使用することができる。これらの金属塩の好ましい範囲は0.01～10質量%であり、更に好

ましい範囲は0.05～5.0質量%である。

珪酸塩処理により、アルミニウム板表面上の親水性が一層改善されるため、印刷の際、インクが非画像部に付着しにくくなり、汚れ性能が向上する。

#### 【0112】

支持体の裏面には、必要に応じてバックコートが設けられる。かかるバックコートとしては、特開平5-45885号公報記載の有機高分子化合物及び特開平6-35174号公報記載の有機又は無機金属化合物を加水分解及び重縮合させて得られる金属酸化物からなる被覆層が好ましく用いられる。

これらの被覆層のうち、 $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ 、 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{Si}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ 、 $\text{Si}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ などの珪素のアルコキシ化合物が安価で入手し易く、それから与られる金属酸化物の被覆層が耐現像性に優れており特に好ましい。

#### 【0113】

(露光)

以上のようにして、本発明に係る平版印刷版原版を作成することができる。この平版印刷版原版は、波長760nmから1200nmの赤外線を放射する固体レーザ及び半導体レーザにより画像露光される。本発明においては、レーザ照射後すぐに現像処理を行ってもよいが、レーザ照射工程と現像工程の間に加熱処理を行ってもよい。加熱処理の条件は、80℃～150℃の範囲内で10秒～5分間行うことが好ましい。この加熱処理により、レーザ照射時、記録に必要なレーザエネルギーを減少させることができる。

#### 【0114】

(現像)

本発明に係る平版印刷版原版は、通常、赤外線レーザにより画像露光したのち、好ましくは、水又はアルカリ性水溶液にて現像される。

本発明においては、レーザー照射後直ちに現像処理を行ってもよいが、レーザー照射工程と現像工程との間に加熱処理工程を設けることもできる。加熱処理条件は、80℃～150℃の範囲で、10秒～5分間行うことが好ましい。この加熱処理により、レーザー照射時、記録に必要なレーザーエネルギーを減少させることができる。

現像液としては、アルカリ性水溶液が好ましく、好ましい pH 領域としては、pH 10.5～12.5 の範囲が挙げられ、pH 11.0～12.5 の範囲のアルカリ性水溶液により現像処理することが更に好ましい。アルカリ性水溶液として pH 10.5 未満のものをを用いると非画像部に汚れが生じやすくなる傾向があり、pH 12.5 を超える水溶液により現像処理すると画像部の強度が低下するおそれがある。

#### 【0115】

現像液として、アルカリ性水溶液を用いる場合、本発明に係る平版印刷版原版の現像液及び補充液としては、従来公知のアルカリ水溶液が使用できる。例えば、ケイ酸ナトリウム、同カリウム、第3リン酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、第2リン酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、炭酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、炭酸水素ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、ほう酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、水酸化ナトリウム、同アンモニウム、同カリウム及び同リチウム等の無機アルカリ塩が挙げられる。また、モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、モノイソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、トリエチルアミン、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、エチレンジアミン、ピリジン等の有機アルカリ剤も用いられる。

これらのアルカリ剤は単独又は2種以上を組み合わせ用いられる。

#### 【0116】

ここでは、赤外線レーザ対応の平版印刷版原版への応用について述べたが、本発明の重合開始能を有する新規高分子化合物は、他の種々の重合性組成物に広範に応用することができる。具体的には、例えば、塗料、印刷インキ、カラーフィルター用レジスト、半導体フォトリジスト、ホログラム材料、歯科用レジン、接着剤、粘着剤などに好適に使用し得る。

#### 【実施例】

以下、本発明の実施例を説明するが、本発明はこれらの実施例に何ら限定され

るものではない。

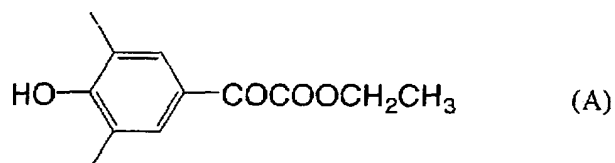
(実施例 1)

(I-1) の合成例

室温で塩化アルミニウム 133 g とニトロベンゼン 350 ml を混合し、0～10℃に保つ。0～10℃でクロロギ酸エチル 136.5 g を 15 分で滴下し、15 分攪拌後、2,6-ジメチルフェノール 116.1 g をニトロベンゼン 150 ml に溶解して 0～10℃に保ち、30 分で滴下する。0～10℃で 2 時間攪拌後、室温で 1 時間攪拌する。氷水 2 L に濃塩酸 60 ml を混合し、ここへ反応液を静かに投入する。酢酸エチル 1500 ml で抽出後、有機層を硫酸ナトリウムで乾燥し、濃縮、更にニトロベンゼンを減圧留去することで固体が得られる。この固体をジイソプロピルエーテル 300 ml でリスラリー、ろ過することにより下記固体 (A) を 149 g 得た (収率: 66.8%)。

【0117】

【化 27】



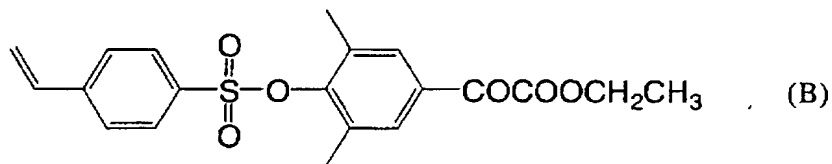
【0118】

上記固体 (A) 111 g をピリジン 80 g に溶解させ、0～10℃に冷却し、p-スチレンスルホニルクロリド 152 g を滴下する。滴下後、0～10℃で 2 時間、室温で 2 時間攪拌し、氷水 2 L に濃塩酸 80 ml を混合し、ここへ反応液をアセトン 150 ml で薄め静かに投入すると、固体が析出し、ろ過を行いろ物をメタノール 300 ml でリスラリーすることにより、下記固体 (B) を 151 g 得た (収率: 77.5%)。〔固体 (B) の NMR〕300 MHz (CDCl<sub>3</sub>) [δ: 1.43 (t 3H J=7.2 Hz)、2.20 (s 6H)、4.45 (q 2H J=7.2 Hz)、5.52 (d 1H J=10.8 Hz)、5.96 (d 1H J=17.4)、6.79 (dd 1H J=10.8 17.4)、7.60 (d 2H J=8.1)、7.71 (s 1H)、

7. 93 (d 2H J = 8. 1) ]

【0119】

【化28】

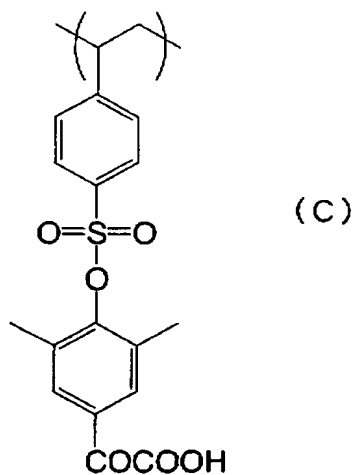


【0120】

上記固体 (B) 31.07 g をメチルエチルケトン 64 g に溶解させ、窒素雰囲気下、70℃で攪拌し、和光純薬製重合開始剤 V-65 を 0.64 g 加え、2時間攪拌し、更に V-65 を 0.32 g 加え、2時間攪拌し、更に V-65 を 0.16 g 加え 2 時間攪拌する。室温に冷却後、2-プロパノールを 5% 含むヘキサン溶液 1 kg へ投入することにより、ポリマー体 27 g が得られた。該ポリマー 7 g を DMAc 30 ml、1-メトキシ-2-プロパノール 70 ml に溶解させ、室温で水酸化カリウム 1.02 g の水 70 ml の水溶液を滴下し、2時間攪拌後、氷水 500 ml 濃塩酸 20 ml の混合溶液へ投入することにより、カルボン酸の個体が析出し、ろ過乾燥することにより、COCOOH ユニットを有するポリマー (C) が得られた。

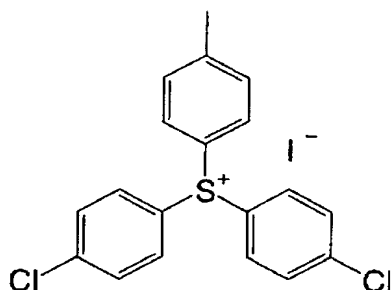
【0121】

【化29】



【0122】

【化30】



【0123】

上記スルホニウム塩 1.42 g をメタノール 50 ml に溶解し、酸化銀 0.72 g を投入し、室温で 4 時間攪拌する。攪拌後、ろ過し、更にろ液を 0.1  $\mu$ m のフィルターでろ過を行い、ろ液へ上記ポリマー (C) のアセトン 50 ml、メタノール 10 ml の溶液を滴下し、滴下後、濃縮すると半固体が析出する。半固体を酢酸エチル、ジイソプロピルエーテルで洗浄することで本発明の高分子化合物 (I-1) が得られた。上記高分子化合物 (I-1) を東ソー (社) 製 TSK- $\alpha$ -GEL カラムにより、分子量を測定したところ、 $M_w = 6300$  であった。元素分析の結果は、[Found (実測値) : C : 63.5 H : 5.1 O : 13.3、Calc. (理論値) : C : 63.7 H : 4.9 O : 13.1] であった。

【0124】

上記と同様の手法、又は公知の酸基含有ポリマーを用いることにより、各種の本発明の高分子化合物を合成することが可能である。

【0125】

(実施例 2)

(I-7 の合成)

下記スルホニウム塩 1.55 g をメタノール 50 ml に溶解し、酸化銀 0.72 g を投入し、室温で 4 時間攪拌する。攪拌後、ろ過し、更にろ液を 0.1  $\mu$ m のフィルターでろ過を行い、ろ液へ、上記実施例 1 において得られたポリマー (C) 1.08 g のアセトン 50 ml、メタノール 10 ml の溶液を滴下し、滴下

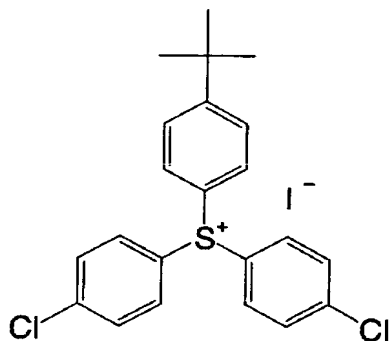


後、濃縮し、半固体が析出する。半固体をアセトン、酢酸エチルで洗浄することで固体 (I-7) 2.05 g が得られた。上記ポリマーを東ソー (社) 製 TSK-GEL  $\alpha$ -カラムにより、分子量を測定したところ、 $M_w = 6500$  であった。元素分析の結果は、[Found (実測値) : C : 64.5 H : 5.6 O : 12.5、Calc. (理論値) : C : 64.9 H : 5.4 O : 12.3] であった。

上記と同様の手法、又は公知の酸基含有ポリマーを用いることにより、(C) 化合物を合成することが可能である。

【0126】

【化31】



【0127】

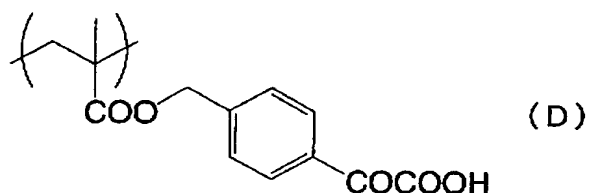
(実施例 3)

(I-20 の合成)

ポリジメタクリレート 10 g ( $M_w = 18,000$ ) をニトロベンゼン 250 ml に溶解させ、氷水冷下、クロロギ酸エチル 9.6 g、塩化アルミニウム 9.3 のニトロベンゼン溶液 100 ml を加え、水冷下、1 時間、室温 1 時間攪拌し、1 規定塩酸 500 ml へ氷冷下で投入、有機層を抽出後、減圧留去により溶媒を除去し、得られた固体をジイソプロピルエーテルでリソラリーし、ろ過。得られた固体 12.7 g を十分乾燥後、1-メトキシ-2-プロパノール 200 ml に溶解し、2.7 g の水酸化カリウムを 80 ml の水に溶解させたアルカリ水を室温で滴下し、室温で 2 時間攪拌した。攪拌後、1 規定塩酸水へ投入し、固体が析出する。析出後、ろ過乾燥を行うことにより、ポリマー (D) が得られた。

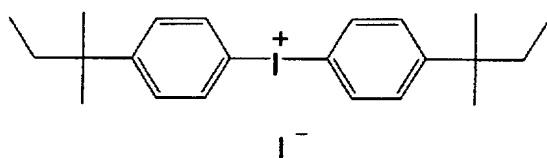
【0128】

【化32】



【0129】

【化33】



【0130】

上記ヨードニウム塩 1.63 g をメタノール 50 ml に溶解し、酸化銀 0.72 g を投入し、室温で 4 時間攪拌する。攪拌後、ろ過し、更にろ液を 0.1  $\mu\text{m}$  のフィルターでろ過を行い、ろ液へ上記ポリマー D 0.74 g のアセトン 50 ml、メタノール 10 ml の溶液を滴下し、滴下後、濃縮し、半固体が析出する。半固体をアセトン、酢酸エチルで洗浄することで (I-20) 1.98 g が得られた。上記ポリマーを東ソー（社）製 TSK-GEL  $\alpha$ -カラムにより、分子量を測定したところ、 $M_w = 64000$  であった。元素分析の結果は、〔Found (実測値) : C : 63.5 H : 6.9 O : 11.7、Calc. (理論値) : C : 63.6 H : 6.8 O : 11.5〕であった。

【0131】

(実施例 4)

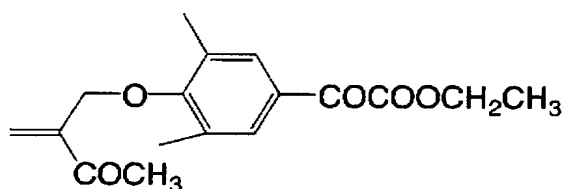
(I-10) の合成例

上記固体 (A) 11.11 g とメチル 2-(ブロモメチル) アクリレート 8.95 g のアセトン溶液 75 ml を、0~5℃ に冷却して攪拌し、トリエチルアミン 5.1 g を滴下する。滴下後、白濁した溶液をそのまま 0~5℃ で 1.5 時

間攪拌後、室温で2時間攪拌し、1 N塩酸へ反応液を投入する。酢酸エチルで抽出し、硫酸ナトリウムで乾燥後、濃縮し、酢酸エチル／ヘキサンでカラムクロマトグラフィーにより分離を行い、下記モノマーを14.2 g得た。〔下記モノマーのNMR〕300 MHz (CDCl<sub>3</sub>) [ $\delta$ : 1.43 (t 3H J=7.2 Hz)、2.32 (s 6H)、3.81 (s 3H)、4.45 (q 2H J=7.2 Hz)、4.55 (s 2H)、6.14 (d 1H J=1.4)、6.47 (dd 1H J=1.4)、7.70 (s 2H)]

【0132】

【化34】

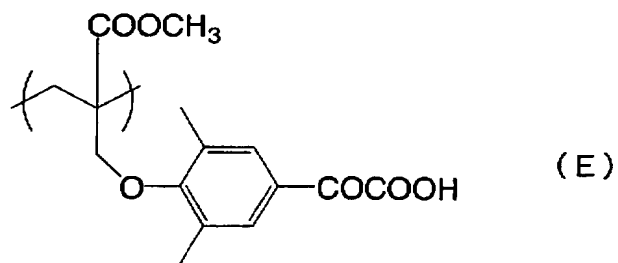


【0133】

上記モノマー12 gを1-メトキシ-2-プロパノール25 gに溶解させ、窒素雰囲気下、75℃で攪拌し、和光純薬製重合開始剤V-601を0.09 g加え、4時間攪拌し、室温に冷却後、2-プロパノールを5%含むヘキサン溶液1 kgへ投入することにより、ポリマー体9.8 gが得られた。該ポリマー9.8 gを1-メトキシ-2-プロパノール50 mlに溶解させ、室温で水酸化カリウム1.8 gの水70 mlの水溶液を滴下し、2時間攪拌後、氷水500 ml濃塩酸20 mlの混合溶液へ投入することにより、カルボン酸の個体が析出し、ろ過乾燥することにより、COCOOHユニットを有するポリマー(E)が得られた。

【0134】

## 【化 3 5】



## 【0135】

上記合成例 1 における高分子化合物 (I-1) を得たときと同様の方法により、前記ポリマー (E) にスルホニウム塩を導入し、酢酸エチルで洗浄することで高分子化合物 (I-10) が 11.2 g 得られた。分子量を測定したところ、 $M_w = 55,000$  であった。元素分析の結果は、[Found (実測値) : C : 64.4 H : 7.0 O : 14.6、Calc. (理論値) : C : 64.8 H : 6.8 O : 14.4] であった。

## 【0136】

(実施例 5)

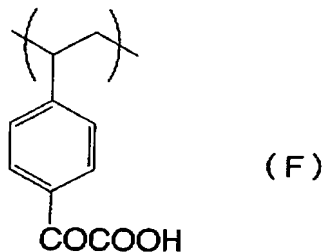
(I-22) の合成例

J. Org. Chem. Vol. 52, 22 (1987) p 5026-5030 に記載の方法により合成された oxo-(4-vinyl-phenyl)-acetic acid ethyl ester 10.2 g を 1-メトキシ-2-プロパノール 21 g に溶解させ、窒素雰囲気下、75℃で攪拌し、和光純薬製重合開始剤 V-601 を 0.25 g 加え、4 時間攪拌し、室温に冷却後、水 300 ml へ投入し、得られた個体をろ過、乾燥後、実施例 4 の (I-10) の合成例に記載の方法と同様にアルカリ加水分解を行うことにより下記ポリマー (F) が得られた。上記合成例 1 における高分子化合物 (I-1) を得たときと同様の方法により、前記ポリマー (F) にスルホニウム塩を導入し、酢酸エチルで洗浄することで高分子化合物 (I-22) が 12.1 g 得られた。分子量を測定したところ、 $M_w = 55,000$  であった。元素分析の結果は、[Found (実測値) : C : 67.5 H : 5.4 O : 9.0、Calc. (理論値) : C

: 67.5 H: 5.1 O: 8.7] であった。

【0137】

【化36】



【0138】

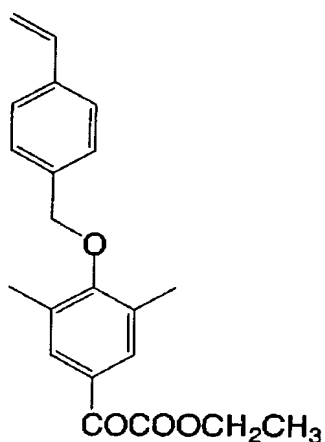
(実施例6)

(I-8) の合成例

上記固体(A) 22.22gをジメチルアセトアミド75mlに溶解させ、水酸化ナトリウム4gを投入し、4-クロロメチルスチレン18.3gを加え、100℃で2時間攪拌し、1N塩酸へ反応液を投入する。酢酸エチルで抽出し、硫酸ナトリウムで乾燥後、濃縮し、酢酸エチル/ヘキサンでカラムクロマトグラフィーにより分離を行い、下記モノマーを7.5g得た。[下記モノマーのNMR] 300MHz (CDCl<sub>3</sub>) [ $\delta$ : 1.43 (t 3H J=7.2Hz)、2.33 (s 6H)、4.45 (q 2H J=7.2Hz)、4.86 (s 2H)、5.29 (d 1H J=10.8)、5.79 (d 1H J=17.7)、6.74 (dd 1H J=10.8 17.7)、7.26-2.46 (m 4H)、7.71 (s 1H)]

【0139】

## 【化 37】

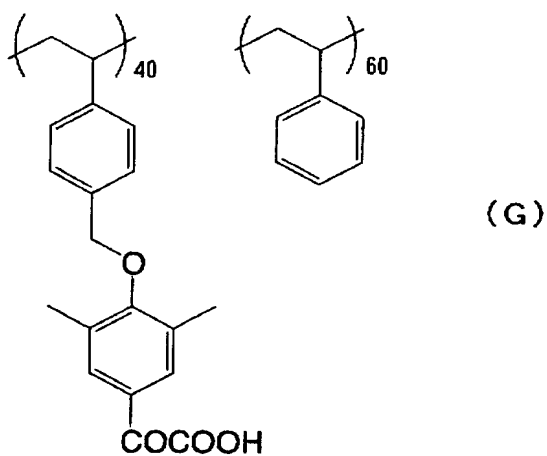


## 【0140】

上記モノマー 13.54 g とスチレン 6.25 g を 1-メトキシ-2-プロパノール 30.2 g に溶解させ、和光純薬製重合開始剤 V-65 を 0.50 g 加え、窒素雰囲気下、70℃で攪拌している 10 g 1-メトキシ-2-プロパノールへ 2 時間かけて滴下し、さらに、2 時間攪拌後、水 500 ml に投入し、ろ過、乾燥後、実施例 4 の (I-10) の合成例に記載の方法と同様アルカリ加水分解を行うことにより下記ポリマー (G) が得られた。

## 【0141】

## 【化 38】



## 【0142】

前記ポリマー (G) とスルホニウム塩としてトリフェニルスルホニウムブROMIDE塩を用いて、上記合成例 1 における高分子化合物 (I-1) を得たときと同様の方法により塩交換を行うことにより、高分子化合物 (I-8) が 22.6 g 得られた。分子量を測定したところ、 $M_w = 24,000$  であった。元素分析の結果は、〔Found (実測値) : C : 85.2 H : 9.0 O : 4.2、Calc. (理論値) : C : 84.8 H : 8.9 O : 4.3〕であった。

#### 【0143】

(応用例)

以下に、本発明の新規高分子化合物の有用性を明確にするため、該高分子化合物を含有する重合性組成物を用いた各種応用例について述べる。

(応用例 A)

支持体として、ポリエチレンテレフタレートフィルム (厚さ 0.1 mm) 上に、下記重合性組成物塗布液を塗布し、 $110^{\circ}\text{C}$  25 秒乾燥し、塗布量が  $1.5\text{ g/m}^2$  の塗布膜を得た。

- |                                  |        |
|----------------------------------|--------|
| ・ アリルメタクリレート／メタクリル酸メチル           | 1.1 g  |
| (50/50) $M_w = 80,000$           |        |
| ・ ペンタエリスリトールテトラアクリレート            | 1.0 g  |
| ・ 本発明の高分子化合物 (I-1)               | 0.5 g  |
| ・ フッ素系ノニオン界面活性剤                  | 0.01 g |
| (メガファック F-176 大日本インキ化学工業 (株) 社製) |        |
| ・ メチルエチルケトン                      | 10 g   |
| ・ 2-プロパノール                       | 9 g    |

#### 【0144】

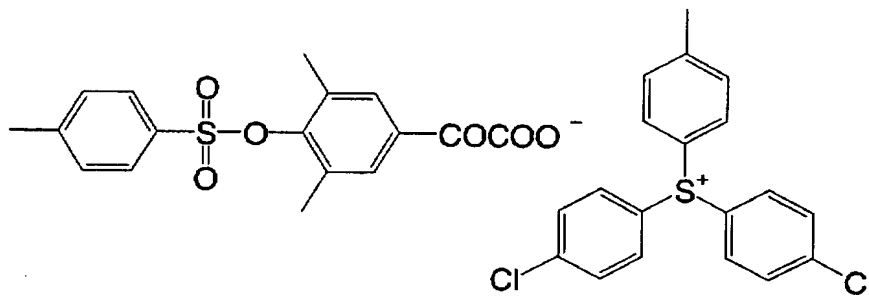
上記塗布膜をオーブンで  $200^{\circ}\text{C}$ 、2 分加熱し、硬化膜を得た。

得られた硬化膜を HYSITRON 社製の押し込み装置 Triboscope をセイコーインスツルメンツ (株) 製の AFM (原子間力顕微鏡) SPA300 に装着した装置を用いて測定した。数値が高い程、硬化度が高いことを表す。その結果、 $1.3\text{ GPa}$  であった。なお、比較として、本発明の高分子化合物 (I-1) に代えて、下記スルホニウム塩を重合開始成分として用いた重合性組成物

を同様に製膜し、その硬化膜の硬化度を即していたところ、0.9 Gpaであった。このことから、本発明の高分子化合物を用いた重合性組成物は膜硬化性に優れることがわかる。

【0145】

【化39】



【0146】

(応用例B)

[基板の作製]

厚み0.3mmのアルミニウム版(材質1050)をトリクロロエチレンで洗浄して脱脂した後、ナイロンブラシと400メッシュのパミスー水懸濁液を用いこの表面を砂目立て表面のエッチングを行い、水洗後、更に20%硝酸に20秒間浸漬し、水洗した。この時の砂目立て表面のエッチング量は約3g/m<sup>2</sup>であった。

次にこの板を7%硫酸を電解液として電流密度15A/dm<sup>2</sup>で3g/m<sup>2</sup>の直流電極酸化被膜を設けた後、水洗し、乾燥して基板(A)を作製し、支持体とした。

前記支持体上に下記重合性組成物の塗布液を塗布し、115℃25秒乾燥し、塗布量が1.4g/m<sup>2</sup>の塗布膜を形成し、画像形成材料を得た。

【0147】

- ・ アリルメタクリレート／メタクリル酸メチル／メタクリル酸 1.0g  
(55／30／15) Mw=100,000
- ・ ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート 1.0g
- ・ 本発明の高分子化合物(I-3) 0.3g



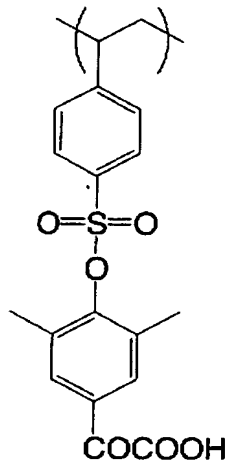
- ・フッ素系ノニオン界面活性剤 0.02 g  
(メガファック F-177 大日本インキ化学工業(株)社製)
- ・ビクトリアピュアブルーBOHの対アニオンを1-ナフタレン  
スルホン酸アニオンにした染料 0.04 g
- ・メタノール 4 g
- ・シクロヘキサノン 10 g
- ・1-メトキシ-2-プロパノール 9 g

**【0148】**

このように得られた画像形成材料上に、富士写真フイルム(株)製の富士ステップガイド( $\Delta D = 0.15$ で不連続的に透過光学濃度が変化するグレースケール)を密着させ、ウシオ電機(株)社製紫外線照射装置(超高压水銀ランプ500W1灯、照射距離30cm)にて15秒間照射し、その後、30℃にて富士写真フイルム(株)社製現像液DN-3C(1:2の比率で水で希釈)で現像を行った。露光前後での画像濃度の変化が無いステップガイドの段数を読んだ。ステップガイドの段数が高い程、高感度であることを示す。ステップガイド段数は9段であった。なお、前記重合性組成物において、本発明の高分子化合物(I-3)に代えて、下記ポリマーを用いて、同様に画像形成材料を得て、評価を行ったところ、ステップガイド段数は5段であった。このことから、本発明の重合開始能を有する高分子化合物を用いると高感度で記録可能であることがわかる。

**【0149】**

## 【化 40】



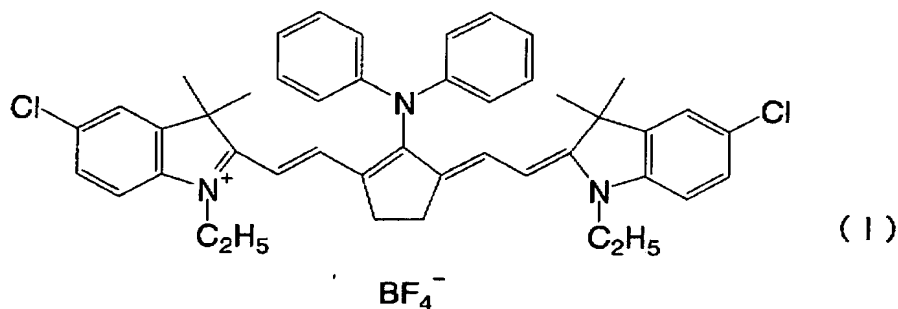
## 【0150】

(応用例 C)

前記応用例 B における重合性組成物の塗布液に、下記色素を添加し、本発明の高分子化合物 (I-3) に変えて、(I-7) を用いた他は、同様にして画像形成材料を得た。

## 【0151】

## 【化 41】



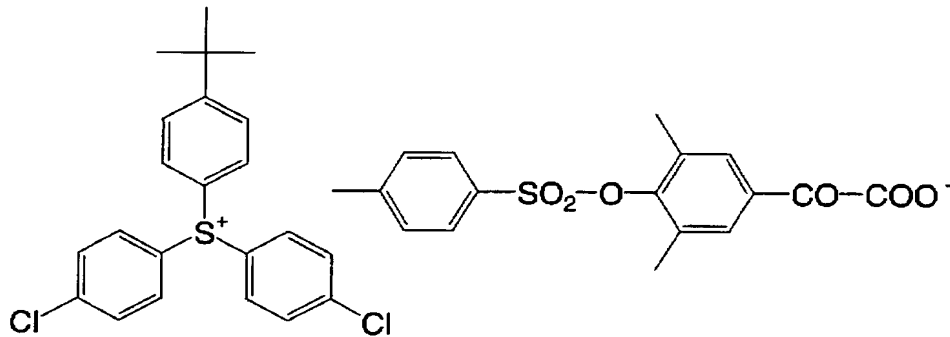
## 【0152】

このように得られた画像形成材料を、Creo社製のTrendsetter 3244Vを用いて、6.5W、150回転で露光し、露光部領域の塗布膜の硬度を応用例Aに記載の方法で測定したところ、1.2GPaであった。なお、比較として、本発明の高分子化合物 (I-7) に代えて、下記スルホニウム塩を重合開始成分として用いた重合性組成物を同様に製膜し、その硬化膜の硬化度を

即していたところ、0.8 Gpaであった。このことから、本発明の高分子化合物を用いた重合性組成物は膜硬化性に優れることがわかる。

【0153】

【化42】



【0154】

上記各応用例の結果より、本発明の高分子化合物を用いた重合性組成物は硬化性に優れ、高硬度の製膜が可能であり、高感度で硬化可能であり、各種画像形成材料への応用に好適な重合性組成物の重合開始成分として有用であることがわかる。

【0155】

【発明の効果】

本発明の新規高分子化合物は、光や熱により高感度でラジカルが発生し、速やかに硬化反応を生起、進行させることができる。これを重合性組成物に应用することで、硬化性に優れ、高感度で硬化し、硬度の高い膜を形成することができる。

【書類名】 要約書

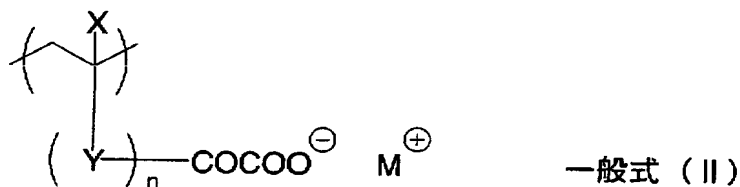
【要約】

【課題】 光や熱により高感度でラジカルが発生さし、速やかに硬化反応を生起、進行させ得る新規高分子化合物を提供する。

【解決手段】 側鎖に下記一般式 (I) で表される構造を有する高分子化合物。下記、式 (I) 中、 $M^+$  は、スルホニウム、ヨードニウム、ジアゾニウム、アジニウムから選択されるオニウムカチオンを表す。このような側鎖構造を有する高分子化合物は、下記一般式 (II) で表される構造単位を有することが好ましい。式 (II) 中、 $X$  は、ハロゲン原子又は 1 価の有機基を表し、 $Y$  は、2 価の有機連結基を表し、 $n$  は 0 又は 1 である。 $M^+$  は、式 (I) と同義である。



【化 1】



【選択図】 なし

特願 2 0 0 2 - 2 6 5 4 6 6

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 5 2 0 1 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 1 4 日

[変更理由]

新規登録

住 所

神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地

氏 名

富士写真フイルム株式会社